

Cássio Marcelo Mascioli

**UM PROCESSO PARA REDUÇÃO DE MONÔMERO RESIDUAL NA  
PRODUÇÃO DE POLI(PIRROLIDONA VINÍLICA) E ANÁLISE DA  
AGREGAÇÃO DE VALOR AO POLÍMERO**

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia de Produção da  
Universidade Federal de Santa Catarina como  
requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em  
Engenharia de Produção.

Orientador: Prof. Ariovaldo Bolzan, Dr.

Florianópolis

2007

Cássio Marcelo Mascioli

**UM PROCESSO PARA REDUÇÃO DE MONÔMERO RESIDUAL NA  
PRODUÇÃO DE POLI(PIRROLIDONA VINÍLICA) E ANÁLISE DA  
AGREGAÇÃO DE VALOR AO POLÍMERO**

Esta tese foi julgada e aprovada como requisito parcial para a obtenção do título de  
**Doutor em Engenharia de Produção**, no **Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Produção** da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, Dezembro de 2007.

---

Prof. Antônio Sérgio Coelho, Dr. Eng.

**Coordenador do Programa**

**Banca Examinadora**

---

Prof. Ariovaldo Bolzan, Dr. Sc.

**Orientador**

---

Prof. Ricardo A. F. Machado, Dr. Sc.

Moderador

---

Prof. Adriano Cancelier, Dr. Eng.

Examinador Externo

---

Prof. Marcos Marcelino Mazzucco, Dr. Eng.

Examinador Externo

---

Prof. Antônio Sérgio Coelho, Dr. Eng.

Examinador

A meus pais Giuseppe Mascioli e  
Ivone dos Santos Mascioli

## Agradecimentos

*À Universidade Federal de Santa Catarina,*  
Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção  
pelo aprendizado e oportunidade;  
Ao Laboratório de Controle de Processos, LCP, do  
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (UFSC),  
pelo suporte tecnológico;  
Às indústrias Sul Polímeros Ltda e Termotécnica Ltda pela infra-estrutura experimental.

Aos Professores Ariovaldo Bolzan e Ricardo Antonio Francisco Machado  
pela orientação, confiança e amizade;  
Ao Engenheiro Odinei Hess Gonçalves pelo suporte técnico, incentivo e sugestões;  
Ao Professor Pedro Henrique Hermes de Araújo pelas sugestões;  
Ao Químico Luciano L. Santana e ao Administrador Nilson R. Gonçalves  
pelas idéias e discussões;  
Ao Engenheiro Álvaro L. Longo pela ajuda nas análises econômicas;  
Ao Técnico Egon Deniz Greipel pelo suporte nas análises de  
caracterização do polímero;  
Aos engenheiros, técnicos, operadores, mecânicos, eletricitas e todos os demais  
profissionais das unidades industriais, com os quais tive o prazer de conviver, sempre  
transmitindo conhecimento de uma maneira divertida.

## RESUMO

MASCIOLI, Cássio Marcelo. **Um processo para redução de monômero residual na produção de poli(pirrolidona vinílica) e análise da agregação de valor ao polímero.** 2007. 111 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, UFSC, Florianópolis.

Neste trabalho é desenvolvida uma metodologia destinada à redução das concentrações de monômero residual em poli(pirrolidona vinílica) visando à obtenção de polímero com elevado valor agregado. As técnicas utilizadas foram radiação UV-C de baixa intensidade e *stripping* com vapor. Experimentos utilizando-se radiação UV-C foram avaliados variando-se os parâmetros operacionais temperatura, potência de irradiação e tempo de exposição à irradiação. Experimentos utilizando-se *stripping* com vapor foram avaliados variando-se o tempo de *stripping* e a vazão mássica de vapor. Para o caso dos experimentos utilizando-se radiação UV-C verificou-se que, para uma mesma potência de radiação, a redução de monômero residual praticamente independe da temperatura aplicada, porém foi influenciada pelo tempo de exposição à irradiação. Observou-se ainda que, para um mesmo tempo de exposição, maiores reduções nos percentuais de monômero residual foram obtidos para maiores potências de radiação. Análises termogravimétricas indicaram a presença de reticulação, porém as baixas concentrações formadas não puderam ser detectadas pela extração *soxhlet*. Nos experimentos utilizando-se *stripping* com vapor verificou-se que para uma mesma vazão mássica de vapor as reduções mais significativas em termos de monômero residual foram obtidas nos casos com maiores tempos de *stripping*. Observou-se ainda que maiores vazões mássicas de vapor com o mesmo tempo de *stripping* acentuaram a redução das concentrações de monômero residual. Para as condições experimentais limites (vazão mássica de vapor igual a 0,08 kg/min e tempo de exposição igual a 120 minutos), foram observadas reduções em termos de pirrolidona vinílica residual de até 97,7%. Para essas condições não foram observadas variações em termos de massa molar. Um estudo de pré-viabilidade econômica para o processo de *stripping* demonstrou a reduzida influência do custo do vapor sobre a agregação de valor ao polímero obtido bem como a viabilidade do projeto em termos econômicos.

**Palavras-chave:** Monômero Residual. Poli(pirrolidona vinílica). Radiação UV-C. *Stripping*. Valor Agregado.

## ABSTRACT

MASCIOLI, Cássio Marcelo. **Um processo para redução de monômero residual na produção de poli(pirrolidona vinílica) e análise da agregação de valor ao polímero.** 2007. 111 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, UFSC, Florianópolis.

A methodology to reduce residual monomer contents in poly(n-vinyl-2-pyrrolidone) is developed in this work. The objective was to obtain higher value polymers. The techniques used were UV-C radiation and steam stripping. Experiments with UV-C radiation were evaluated through the variation of operational parameters: temperature, irradiation power and irradiation exposition time. Experiments using steam stripping were evaluated through the variation of operational parameters stripping time and steam flow rate. UV-C experiments demonstrated that, at a given power, the reduction of residual monomer was not affected by temperature and also that exposure time was an important parameter. Residual monomer reduction increased with increasing radiation power. Thermogravimetric analysis indicated that reticulation occurred but in very low concentration, since soxhlet extraction was not able to detect the reticulated polymer. Experiments using steam stripping showed that, at the same steam flow rate, the higher stripping time, the higher residual monomer reduction. The increase in steam flow rate led to an increase in residual monomer reduction, at a given stripping time. For the limited experimental conditions evaluated (0.08kg/min steam flow rate and 120 minutes stripping time), a reduction of 97.7% of n-vinyl-2-pyrrolidone was observed. No variations in terms of molar mass were observed. A pre-feasibility study was carried out for the stripping process, showing that steam cost had a minor influence on the final polymer and also that the project is economically feasible.

**Keywords:** Residual Monomer. Poly(n-vinyl-2-pyrrolidone). UV-C Radiation. Stripping. Added Value.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Classificação de fontes luminosas.	26
Figura 2.2 -	Domínio dos espectros de emissão dos principais tipos de lâmpadas ( $\lambda$ em nm).	27
Figura 2.3 -	Modelo para <i>stripping</i> em látex.	32
Figura 3.1 -	(a) Redução de monômero residual utilizando-se o processo de radiação UV-C; (b) Redução de monômero residual utilizando-se o processo de <i>stripping</i> com vapor.	41
Figura 3.2 -	Esquema representativo da unidade experimental: (1) Reator em vidro de borosilicato; (2) Vazo em vidro de borosilicato integrante do sistema de aquecimento; (3) Resistência integrante do sistema de aquecimento; (4) Sistema tubo de quartzo/lâmpada UV-C; (5) Impelidor; (6) Cilindro de N <sub>2</sub> ; (7) Motor/inversor de frequência; (8) Termômetro; (9) Válvulas tipo esfera.	42
Figura 3.3 -	Distribuição de comprimentos de onda para as lâmpadas utilizadas nos experimentos.	43
Figura 3.4 -	Curva de calibração utilizada para determinação do teor de pirrolidona vinílica.	51
Figura 3.5 -	(a) Cromatograma típico gerado durante os ensaios de determinação de pirrolidona vinílica residual em poli(pirrolidona vinílica); (b) Pico de pirrolidona vinílica ampliado.	52
Figura 3.6 -	Viscosímetro Ubbelohde.	53
Figura 3.7 -	Espectro de infravermelho para poli(pirrolidona vinílica) linear.	55
Figura 3.8 -	Espectro de infravermelho para poli(pirrolidona vinílica) insolúvel.	56
Figura 4.1 -	Dependência da redução de pirrolidona vinílica residual com o tempo para técnicas convencionais: temperatura, temperatura combinado com a adição de iniciador e temperatura combinado com a redução de pH.	59
Figura 4.2 -	Dependência da redução de pirrolidona vinílica residual com o tempo	61

para diferentes temperaturas. Potência de radiação UV-C igual a 0,7W.

Figura 4.3 -	Dependência da redução de pirrolidona vinílica residual com o tempo para diferentes temperaturas. Potência de radiação UV-C igual a 1,5W.	62
Figura 4.4 -	Termograma apresentando a dependência da perda de massa em função da temperatura para as amostras de poli(pirrolidona vinílica) e crospovidone.	64
Figura 4.5 -	Dependência da redução de monômero residual com o tempo para diferentes vazões de vapor.	66
Figura 4.6 -	Relação entre massa molar média viscosimétrica e valor K para poli(pirrolidona vinílica).	67
Figura 4.7 -	Variação do valor K em função do tempo de <i>stripping</i> para vazões de vapor de 0,01; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07 e 0,08 kg/min.	67
Figura 4.8 -	Comparativo para redução de monômero residual entre técnicas convencionais (temperatura, temperatura+iniciador, temperatura+ácido), radiação UV-C e <i>stripping</i> com vapor.	68
Figura 4.9 -	Esquema de unidade para redução de monômero residual utilizando-se <i>stripping</i> com vapor.	71
Figura 4.10 -	Previsões para valores de fluxo de caixa líquido baseado nas vazões de vapor utilizadas nos processos.	80
Figura 4.11 -	Dados de VPL em função das vazões de vapor utilizadas.	81
Figura 4.12 -	Dados de TIR em função das vazões de vapor utilizadas.	82
Figura 4.13 -	Perfis de VPL para várias taxas de desconto.	83



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Consumo global de polímeros sintéticos solúveis em água para o ano de 2003.	8
Tabela 2.2 -	Projeções de consumo de PVP por aplicação nos EUA.	9
Tabela 2.3 -	Projeções de consumo de PVP para a Europa Ocidental.	9
Tabela 2.4 -	Preços de PVP para os EUA (US\$/pound).	9
Tabela 2.5 -	Consumo total de PVP e copolímeros segmentado por área de aplicação na Europa Ocidental em 2003.	10
Tabela 2.6 -	Preços de PVP para Europa Ocidental segmentado por área de aplicação.	10
Tabela 2.7 -	Propriedades para pirrolidona vinílica.	12
Tabela 2.8 -	Principais aplicações de poli(pirrolidona vinílica) na indústria farmacêutica.	18
Tabela 2.9 -	Especificações para poli(pirrolidona vinílica) grau técnico.	19
Tabela 2.10 -	Especificações para poli(pirrolidona vinílica) grau farmacêutico.	20
Tabela 2.11 -	Fontes de energia alternativa para métodos baseados em processos térmicos.	30
Tabela 3.1 -	Propriedades das soluções de poli(pirrolidona vinílica) utilizadas nos experimentos.	40
Tabela 3.2 -	Relação dos experimentos para redução de pirrolidona vinílica residual utilizando-se técnicas convencionais.	45
Tabela 3.3 -	Relação dos experimentos para redução de pirrolidona vinílica residual utilizando-se radiação UV-C.	47
Tabela 3.4 -	Relação dos experimentos para redução de pirrolidona vinílica residual utilizando-se <i>stripping</i> com vapor.	49
Tabela 3.5 -	Seqüência de passos para o cálculo do massa molar média viscosimétrica $\overline{M}_v$ .	54
Tabela 4.1 -	Premissas assumidas para planta de PVP utilizando-se o processo de <i>stripping</i> com vapor.	72

Tabela 4.2 -	Análise de pré-viabilidade econômica para processo de <i>stripping</i> em planta de poli(pirrolidona vinílica) com capacidade nominal de 300 ton/ano relativo ao experimento utilizando-se 0,01kg/min.	74
Tabela 4.3 -	Análise de pré-viabilidade econômica para processo de <i>stripping</i> em planta de poli(pirrolidona vinílica) com capacidade nominal de 300 ton/ano relativo ao experimento utilizando-se 0,04kg/min.	75
Tabela 4.4 -	Análise de pré-viabilidade econômica para processo de <i>stripping</i> em planta de poli(pirrolidona vinílica) com capacidade nominal de 300 ton/ano relativo ao experimento utilizando-se 0,05kg/min.	76
Tabela 4.5 -	Análise de pré-viabilidade econômica para processo de <i>stripping</i> em planta de poli(pirrolidona vinílica) com capacidade nominal de 300 ton/ano relativo ao experimento utilizando-se 0,06kg/min.	77
Tabela 4.6 -	Análise de pré-viabilidade econômica para processo de <i>stripping</i> em planta de poli(pirrolidona vinílica) com capacidade nominal de 300 ton/ano relativo ao experimento utilizando-se 0,07kg/min.	78
Tabela 4.7 -	Análise de pré-viabilidade econômica para processo de <i>stripping</i> em planta de poli(pirrolidona vinílica) com capacidade nominal de 300 ton/ano relativo ao experimento utilizando-se 0,08kg/min.	79

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

### Abreviaturas

CG	Cromatografia em fase gasosa
EPS	Expandable polystyrene
FID	Flame ionization detector
kt	Kilotonelada
NVP	N-vinilpirrolidona
PVC	Poli(cloreto de vinila)
PVP	Poli(pirrolidona vinílica)
PVP-I	Poli(pirrolidona vinílica) iodo
TGA	Termogravimetria
TIR	Taxa interna de retorno
TMA	Taxa mínima de atratividade
UV-A	Radiação ultravioleta com comprimento de onda entre 400 - 315 nm
UV-B	Radiação ultravioleta com comprimento de onda entre 315 - 280 nm
UV-C	Radiação ultravioleta com comprimento de onda entre 280 - 100 nm
VPL	Valor presente líquido

### Símbolos

$c$	Concentração
$d$	Diâmetro do impelidor do reator (mm)
$D$	Coeficiente de difusão
$D_R$	Diâmetro do reator (mm)
$\overline{M}_V$	Massa molar média viscosimétrica
$r_L$	Raio da partícula polimérica obtida por emulsão
$t_{1/2}$	Tempo de meia vida
$z$	Viscosidade relativa da solução na concentração $c$

**Letras Gregas**

$\eta_{rel}$	Viscosidade relativa
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
$\tau$	Tempo de processo (s)
$\tau_G$	Tempo de residência do gás (s)
$\nu$	Viscosidade cinemática
$\lambda_L$	Comprimento de onda

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b>	v
<b>ABSTRACT</b>	vi
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	vii
<b>LISTA DE TABELAS</b>	ix
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b>	xi
<b>SUMÁRIO</b>	xiii
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	1
1.1 MOTIVAÇÃO DA PESQUISA	2
1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO	4
1.2.1 Objetivo Geral	4
1.2.2 Objetivos Específicos	4
1.3 CARÁTER DE INOVAÇÃO	5
1.4 CARÁTER DE RELEVÂNCIA	5
1.5 ESTRUTURA DO TRABALHO	6
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	7
2.1 CARACTERÍSTICAS DE MERCADO PARA A POLI(PIRROLIDONA VINÍLICA)	7
2.2 PIRROLIDONA VINÍLICA	11
2.3 POLI(PIRROLIDONA VINÍLICA)	13
2.4 TÉCNICAS APLICADAS À REDUÇÃO DE MONÔMERO RESIDUAL EM POLI(PIRROLIDONA VINÍLICA)	21
2.5 RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA	26
2.6 <i>STRIPPING</i>	31
2.7 ANÁLISE ECONÔMICA	35
2.7.1 Valor presente líquido (VPL) e taxa interna de retorno (TIR)	35
2.7.2 Comparação entre VPL e TIR	37
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS</b>	39
3.1 MATERIAIS	39

3.2	DESCRIÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL	40
3.3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	44
3.3.1	Procedimentos experimentais de redução de monômero residual utilizando-se técnicas convencionais	44
3.3.2	Procedimentos experimentais de redução de monômero residual utilizando-se radiação UV-C	46
3.3.3	Procedimentos experimentais de redução de monômero residual utilizando-se <i>stripping</i> com vapor	48
3.4	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS COMPLEMENTARES - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	50
3.4.1	Cromatografia em fase gasosa	50
3.4.2	Viscosimetria - Massa molar média	53
3.4.3	Caracterização relativa à geração de reticulamento	54
3.4.3.1	Termogravimetria (TGA)	56
3.4.3.2	Extração <i>soxhlet</i>	57
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	58
4.1	REDUÇÃO DE MONÔMERO RESIDUAL UTILIZANDO-SE TÉCNICAS CONVENCIONAIS	58
4.2	REDUÇÃO DE MONÔMERO RESIDUAL UTILIZANDO-SE RADIAÇÃO UV-C	61
4.2.1	Resultados relativos à reticulamento	63
4.2.1.1	Análises termogravimétricas	63
4.2.1.2	Análises referentes à extração <i>Soxhlet</i>	65
4.3	REDUÇÃO DE MONÔMERO RESIDUAL UTILIZANDO-SE <i>STRIPPING</i> COM VAPOR	65
4.4	ANÁLISE DE VIABILIDADE TÉCNICA - COMPARATIVO ENTRE TÉCNICAS	68
4.5	ANÁLISE DE PRÉ-VIABILIDADE ECONÔMICA DO PROCESSO DE REDUÇÃO DE MONÔMERO RESIDUAL UTILIZANDO-SE <i>STRIPPING</i> COM VAPOR	70
4.5.1	Unidade Básica	70

	4.5.2 Análise econômica do projeto	72
5	<b>CONCLUSÕES</b>	85
6	<b>SUGESTÕES</b>	87
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	88

# 1 INTRODUÇÃO

A globalização da economia e as rigorosas leis ambientais têm obrigado as indústrias dos mais diversos setores a aperfeiçoarem os seus processos, de forma a reduzir os custos de produção, colocar no mercado produtos mais baratos e competitivos, reduzir a emissão de poluentes e a produção de resíduos industriais. Uma das ferramentas de engenharia mais importante para a realização destes aperfeiçoamentos é a otimização de processos. Modificações no projeto da unidade industrial e nas condições de operação podem ser implementadas para reduzir custos e respeitar restrições, com ênfase no aumento da eficiência e da lucratividade (HIMMELBLAU *et al.*<sup>1</sup>, *apud* CARLSON, 2006).

Relativamente à indústria química, mais especificamente a indústria de polímeros, observa-se um significativo aumento não só pertinente a exigências de especificações dos produtos obtidos, mas também aos processos de produção envolvidos. Num reduzido espaço de tempo, processos e produtos foram obrigados a se enquadrar nestas novas condições sob o risco de ficarem fora do mercado. Um exemplo, é o caso de polímeros destinados a aplicações farmacêuticas, e dentro do escopo deste trabalho mais especificamente a poli(pirrolidona vinílica), que nos últimos anos teve seu valor em termos quantitativos de monômero residual drasticamente reduzido para valores iguais ou inferiores a 0,001%.

Neste capítulo são apresentados os aspectos motivadores da pesquisa. Também são apresentados os objetivos, geral e específicos, bem como a relevância e o ineditismo desta pesquisa relativamente as técnicas de redução empregadas na redução de monômero residual em poli(pirrolidona vinílica). A estrutura do trabalho complementa a apresentação deste capítulo.

---

<sup>1</sup> HIMMELBLAU, D.M.; EDGAR, T.F.; LASDON, L.S., **Optimization of Chemical Process**. Second Edition. McGraw-Hill chemical engineering series. New York, USA, 2001 (ISBN 0-07-039359-1).



## 1.1 MOTIVAÇÃO DA PESQUISA

Em processos de polimerização, um pequeno percentual de monômero residual permanece não convertido e inconvenientemente agregado ao polímero formado, depreciando-o em termos financeiros devido à limitação de sua utilização em aplicações mais nobres como, por exemplo, as cosmético/farmacêuticas. Apesar da considerável importância industrial, os mecanismos pertinentes a sistemas de polimerização envolvendo altas conversões ainda não são totalmente compreendidos. Vários são os fatores responsáveis pelo acúmulo de monômero residual em polímeros, entre os quais pode-se destacar efeitos de difusão, como o efeito vítreo (*glass effect*) e o efeito gaiola (*cage effect*). Efeitos alternativos como depropagação e co-monômeros apresentando diferentes taxas de reatividade também podem ser observados (ARAÚJO *et al.*, 2002). A escolha da técnica ideal, aliada às condições ideais de processo, determinará a otimização desta especificação sobre o polímero obtido.

Para o caso específico da poli(pirrolidona vinílica), especificações técnicas/industriais geralmente apresentam demanda em aplicações menos nobres, como na produção de adesivos, tintas, defensivos agrícolas e petroquímicos entre outros. Aplicações mais nobres, como as farmacêuticas, requerem especificações diferenciadas em termos qualitativos e quantitativos e geralmente apresentam demanda na indústria cosmético/farmacêutica. Dentre estas especificações, uma importante e na maioria das vezes limitante para o polímero produzido, em termos de usos e aplicações, é a concentração de monômero não convertido durante o processo de polimerização. Neste sentido, por questões toxicológicas, de odor e ambientais, valores não superiores a 0,001% em termos de monômero residual, devem ser garantidos para polímeros de pirrolidona vinílica destinados a aplicações farmacêuticas (U.S. PHARMACOPEIA XXVII, 2003).

Os procedimentos convencionalmente aplicados para redução de monômero residual em poli(pirrolidona vinílica) geralmente são compostos por técnicas que utilizam processos químicos isoladamente, como é o caso simples da elevação da temperatura e também processos químicos combinados como a elevação da

temperatura combinada à adição de iniciadores e/ou ácidos orgânicos e inorgânicos. Normalmente essas técnicas são aplicadas ao final da polimerização, período comumente conhecido como pós-polimerização, quando geralmente os efeitos sobre as características do polímero, principalmente sobre a massa molar, tendem a ser minimizados.

No caso simples da elevação da temperatura, apesar de não ocorrer agregação de subprodutos, não se observa redução nas concentrações de monômero residual a níveis aceitáveis, limitando a aplicação isolada desta técnica. Para o caso da elevação da temperatura combinada à adição de iniciadores nota-se redução desses valores, porém não em níveis aceitáveis a aplicações farmacêuticas (concentrações de pirrolidona vinílica residual inferiores a 0,001%). Ainda assim, a adição de iniciadores apresenta o inconveniente da geração de subprodutos provenientes de sua decomposição e que em grande parte permanecem agregados ao polímero formado, limitando sua aplicação (KITADA *et al.*, 2002a). Finalmente, para o caso onde a elevação da temperatura no pós-polimerização encontra-se combinada à adição de ácidos orgânicos e/ou inorgânicos, apesar de se observar sensíveis reduções nas concentrações de monômero residual, obtendo-se para esse caso níveis inferiores a 0,001%, verifica-se a agregação de subprodutos provenientes do processo de hidrólise do monômero, bem como resíduos do próprio ácido não reagido.

Alternativamente, existe a possibilidade da utilização de processos físicos com o emprego de resinas de troca iônica (LIU *et al.*, 1998; NUBER *et al.*, 1989), e de secadores do tipo *spray-dryer*, onde o polímero é submetido a seguidos processos de secagem e de redissoluções, combinada ou não, à adição de ácidos orgânicos e/ou inorgânicos (STRAUB *et al.*, 1980; BELLER, 1954). Porém, estes procedimentos além de não gerarem polímeros com especificações adequadas em termos de monômero residual destinados a aplicações cosmético/farmacêuticas, se tornam economicamente inviáveis devido ao alto custo das operações unitárias envolvidas.

Neste sentido, visando ao desenvolvimento de processos alternativos destinados à redução das concentrações de monômero residual em poli(pirrolidona vinílica) a níveis aceitáveis em aplicações cosmético/farmacêuticas, e consequentemente maior agregação de valor ao polímero obtido, são sugeridas as técnicas de radiação UV-C de baixa intensidade e *stripping* com vapor.

## 1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

### 1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho é o desenvolvimento de um processo para redução de monômero residual em poli(pirrolidona vinílica) visando a obtenção de polímero com alto valor agregado.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- Adaptar uma unidade experimental para realização dos experimentos relativos à radiação UV-C e *stripping* com vapor;
- Avaliar o efeito da variação de parâmetros operacionais como temperatura, potência e tempo de irradiação; vazão de vapor e tempo de *stripping* sobre a redução de monômero residual no polímero;
- Realizar uma análise de pré-viabilidade econômica avaliando a agregação de valor ao polímero obtido pós-tratamento utilizando-se a técnica de *stripping* com vapor.

### 1.3 CARÁTER DE INOVAÇÃO

Os trabalhos publicados em literatura sobre processos destinados à redução de monômero residual em poli(pirrolidona vinílica) concentram-se em técnicas envolvendo processos químicos (KURIYAMA e INUI, 2003; KITADA *et al.*, 2002a; WETZEL *et al.*, 1996; TSENG *et al.*, 1993; STRAUB *et al.*, 1980; BELLER, 1954), processos físicos (LIU *et al.*, 1998; NUBER *et al.*, 1989) e processos físicos e químicos combinados (PATEL *et al.*, 2005; SHIH, 1992). Contudo, não são encontrados na literatura trabalhos sobre a aplicação das técnicas de radiação UV-C (processo químico) e *stripping* com vapor (processo físico) para redução de monômero residual em poli(pirrolidona vinílica). Baseado na necessidade de atender as especificações cada vez mais rigorosas em termos de polímeros destinados a aplicações cosmético/farmacêuticas e levando em consideração as técnicas apresentadas nesta pesquisa, propõe-se desenvolver uma metodologia para redução de monômero residual em polímero específico a níveis aceitáveis em aplicações farmacêuticas.

### 1.4 CARÁTER DE RELEVÂNCIA

É conhecido que polímeros destinados a aplicações farmacêuticas necessitam maiores graus de purificação, e que as técnicas aplicadas convencionalmente à redução das concentrações de monômero residual em poli(pirrolidona vinílica) geralmente afetam importantes especificações do polímero obtido, agregando subprodutos de decomposição, como é o caso da adição de iniciadores e ácidos ao final do processo de polimerização (pós-polimerização). Nesse sentido, sugere-se que a redução de pirrolidona vinílica residual possa ser realizada com o emprego de processo químico, como é o caso da técnica de radiação UV-C, e de processo físico, como é o caso da técnica de *stripping* com vapor. Como consequência da aplicação destas técnicas, um polímero com especificações otimizadas em termos de purificação (menor concentração de monômero residual e de subprodutos agregados) e consequentemente maior valor agregado será obtido.

## 1.5 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está estruturado em seis capítulos. No capítulo 1 é apresentada a introdução bem como os objetivos e motivações. O capítulo 2 apresenta um levantamento global e por região do mercado de poli(pirrolidona vinílica). Uma revisão bibliográfica contemplando questões de ordem técnica sobre os produtos pirrolidona vinílica e poli(pirrolidona vinílica), sobre técnicas de redução de monômero residual aplicadas à poli(pirrolidona vinílica) e tópicos relativos às técnicas de radiação ultra violeta e *stripping* também é realizada. No capítulo 3 são descritos os equipamentos, os procedimentos experimentais e os principais métodos de caracterização empregados. O capítulo 4 dedica-se à apresentação dos resultados obtidos bem como sua discussão. As conclusões são apresentadas no capítulo 5. O capítulo 6 traz sugestões para trabalhos futuros.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentadas características de mercado, de processos e de produto. Na seção 2.1 é apresentado um levantamento global e por região do mercado de poli(pirrolidona vinílica). Neste levantamento também são apresentadas estimativas de custos para poli(pirrolidona vinílica), *grades* técnicos e farmacêuticos, nas regiões dos Estados Unidos e Europa Ocidental. Nas seções 2.2 e 2.3 são apresentados importantes aspectos relacionados a rotas de síntese, especificações e propriedades para pirrolidona vinílica e poli(pirrolidona vinílica), respectivamente. Na seção 2.4 são revisadas algumas técnicas de purificação aplicadas à redução de monômero residual em polímeros, mais especificamente preocupa-se em estudar a escassa literatura “aberta” disponível referente à redução de monômero residual em poli(pirrolidona vinílica). As seções 2.5 e 2.6 contemplam alguns aspectos importantes relacionados às técnicas de *stripping* e radiação ultravioleta (UV) apresentando alguns trabalhos em que ambas as técnicas foram empregadas na redução de monômero residual em polímeros. Na seção 2.7 são brevemente apresentadas as metodologias do valor presente líquido (VPL) e taxa interna de retorno (TIR), utilizadas no estudo de pré-viabilidade econômica do projeto.

### 2.1 CARACTERÍSTICAS DE MERCADO PARA A POLI(PIRROLIDONA VINÍLICA)

Poli(pirrolidona vinílica) (PVP), poliacrilamida (PAM), álcool polivinílico (PVOH), poli(ácido acrílico) (PAA) e outros são enquadrados na categoria de polímeros sintéticos solúveis em água. Em 2003 o consumo global desta categoria de polímeros foi da ordem de aproximadamente US\$ 5,4 bilhões (WILL *et al.*, 2005). Na Tabela 2.1 é apresentado o consumo destes polímeros por região.

Tabela 2.1 - Consumo global de polímeros sintéticos solúveis em água para o ano de 2003 (kt).

	USA	Europa Occidental	Japão	Outras Regiões	Total
Poliacrilamida	146	120	93	158	517
Poli(álcool vinílico) <sup>a</sup>	94,4	103	86	74	357,4
Poli(ácido acrílico) <sup>ab</sup> e copolímeros	110	120	47,2	35,8	313
Poliaminas	32	16	n.d.	29,6	77,6
Polímeros de amônio quaternários	34	8	n.d.	n.d.	42
Poli(pirrolidona vinílica)	10,6	15	5	4,4	35
Poliuretanas não iônicas	16	5	n.d.	n.d.	21
<i>Market Share</i>	33,7%	28,5%	16,4%	21,3%	-

<sup>a</sup> excluem consumo na produção de superabsorventes (SAP) e insolúveis em água.

<sup>b</sup> incluem polímeros de ácido acrílico e dimetilaminometacrilato.

n.d. - não determinado.

Fonte: Adaptado de Will *et al.* (2005).

O consumo total de PVP e copolímeros em 2003 nos Estados Unidos totalizaram 10.600 toneladas (t). Uma taxa média de crescimento anual de 4% é esperada para 2008. Em termos de Europa Ocidental esse consumo foi da ordem de 15.000 t correspondendo a um valor em torno de €\$ 300 milhões (US\$ 338 milhões), sendo esperada para 2008 uma taxa média de crescimento anual em torno de 3,5%. Na Tabela 2.2 é apresentado o consumo de PVP segmentado por área de aplicação nos EUA e suas respectivas projeções de crescimento para o período 2003-2008. Já na Tabela 2.3 é apresentado o consumo de PVP para os anos de 2000 e 2003 e projeções para o período 2003 - 2008 para a Europa Ocidental.

Tabela 2.2 - Projeções de consumo de PVP por aplicação nos EUA.

Aplicação	2000 (kt)	2003 (kt)	2008 (kt)	Taxa média de crescimento anual, 2003 - 2008 (%)
Cosméticos	4,6	5,5	7,4	6,0
Farmacêuticos	2,0	2,3	2,7	3,2
Detergentes	0,8	0,8	0,8	0
Alimentos	0,8	0,8	0,8	0
Tintas e recobrimentos	0,2	0,25	0,3	3,7
Adesivos	0,2	0,2	0,2	0
Papel	0,2	0,2	0,2	0
Têxteis	0,2	0,2	0,2	0
Outros	0,3	0,3	0,3	0
Total	9,3	10,6	12,9	4,0

Fonte: Adaptado de Will *et al.* (2005).

Tabela 2.3 - Projeções de consumo de PVP para a Europa Ocidental.

	2000 (kt)	2003 (kt)	2008 (kt)	Taxa média de crescimento anual, 2003 - 2008 (%)
Europa Ocidental	13,8	15	17,8	3,5

Fonte: Adaptado de Will *et al.* (2005).

Na Tabela 2.4 é apresentada a evolução dos preços para PVP nos EUA para os anos de 1998, 2001 e 2004.

Tabela 2.4 - Preços de poli(pirrolidona vinílica) para os EUA (US\$/pound).

	1998	2001	2004
Poli(pirrolidona vinílica)	4,50	4,75	4,54 - 4,77

Fonte: Adaptado de Will *et al.* (2005).



Nas Tabelas 2.5 e 2.6 são apresentados, respectivamente, o consumo total de PVP e copolímeros segmentados por área de aplicação e seus respectivos preços de referência para a Europa Ocidental.

Tabela 2.5 - Consumo total de PVP e copolímeros segmentado por área de aplicação na Europa Ocidental em 2003.

Poli(pirrolidona vinílica)	Consumo (kt)
Cosmético	7
Farmacêutico	4
Outros	4
Total	15

Fonte: Adaptado de Will *et al.* (2005).

Tabela 2.6 - Preços de PVP para Europa Ocidental segmentado por área de aplicação.

Poli(pirrolidona vinílica)	€/kg	US\$/kg
Farmacêutico	26 - 30	29 - 33
Cosmético	14 - 18	14 - 18
Técnico	14 - 18	14 - 18

Fonte: Adaptado de Will *et al.* (2005).

Segundo levantamento realizado por Will *et al.* (2005), plantas mundiais utilizadas para produção de PVP estão localizadas nos EUA (BASF Corporation, Chemical Division Intermediates, Geismar LA; International Specialty Products Inc., Calvert City, KY e Texas City, TX), México (BASF Mexicana S.A de C.V., Santa Clara, Edo. D México), Europa Ocidental (BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Germany) e Japão (Nippon Shokubai Co.Ltd, Kawasaki, Kanagawa).

Nas seções seguintes são abordadas questões de ordem técnica como rotas de síntese e especificações para pirrolidona vinílica e poli(pirrolidona vinílica) além das técnicas convencionais utilizadas na redução de monômero residual em poli(pirrolidona vinílica). Também é apresentada uma revisão sobre aspectos relacionados às técnicas de *stripping* e radiação ultravioleta.

## 2.2 PIRROLIDONA VINÍLICA

A moderna química do acetileno é baseada no trabalho de Reppe (HAFF *et al.*, 1985; KUO *et al.*, 1996; CHU *et al.*, 1997; LANCIA *et al.*, 1997; NUYKEN & BILLIG-PETERS, 1997). Um importante produto deste trabalho é o monômero pirrolidona vinílica.

N-vinil-2-pirrolidona<sup>2</sup> é um líquido translúcido, incolor, solúvel em água e em uma grande variedade de solventes orgânicos em todas as proporções. Comercialmente, devido à presença de inibidores, apresenta coloração ligeiramente amarelada. Em termos de solubilidade apresenta preferência a solventes orgânicos relativamente a soluções aquosas. Na presença de soluções ácidas, vinilpirrolidona é hidrolizado a 2-pirrolidona e acetaldeído. Amidas reagem com vinilpirrolidona formando amidoetilpirrolidonas (KROSCWITZ, 1990; CHIN, 1979).

Devido à singularidade de suas propriedades tais como solubilidade em água, alta polaridade, estabilidade química e atividade catiônica, nvp tem sido amplamente aplicado na produção de adesivos, tintas, têxteis, cosméticos, farmoquímicos e polímeros (CHU *et al.*, 1997). Monômero hidrofílico e não iônico, sua polimerização ocorre facilmente por meio de iniciação radicalar, térmica ou foto irradiação (LIU *et al.*, 2004).

Hardy & Morsi<sup>3</sup> *apud* Nuyken & Billig-Peters (1997) encontraram valores de energia de ativação de respectivamente 37 e 73 kJ/mol, para polimerização de nvp em solução e em massa. Na Tabela 2.7 são apresentadas algumas propriedades para pirrolidona vinílica.

---

<sup>2</sup> N-vinil-2-pirrolidona, n-vinilpirrolidona, vinilpirrolidona e nvp são comumente utilizados como sinônimos de nomenclatura para pirrolidona vinílica.

<sup>3</sup> Hardy, G., and Morsi, M. A. (1969). *Kinet. Mech. Polyreactions Int. Symp. Macromol. Chem. Prepr.*, 4: 75; C. A. (1971), 75: 64348a.

Tabela 2.7 - Propriedades para pirrolidona vinílica.

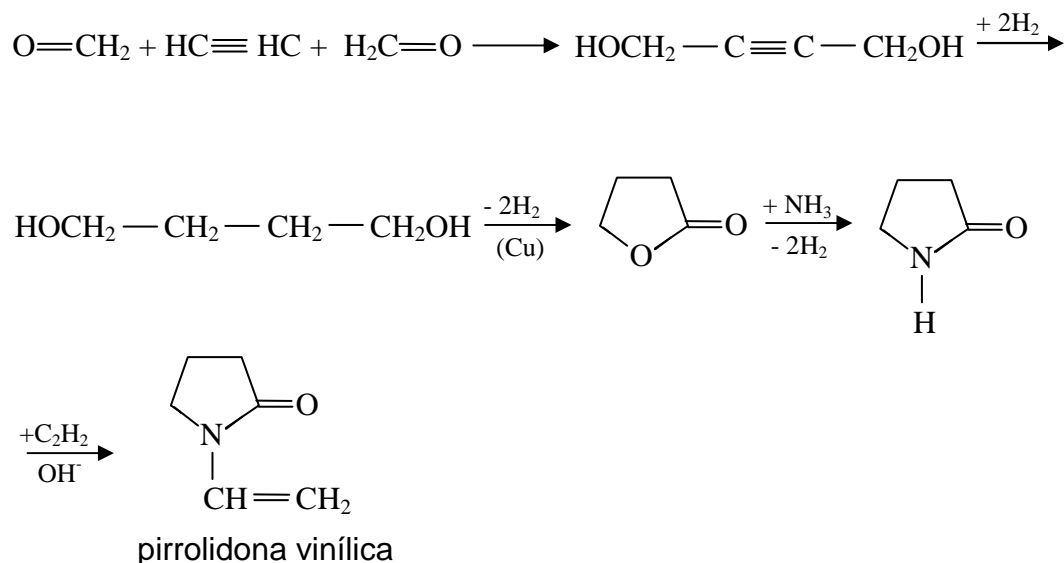
Propriedades	Valor
Massa molar (g/mol)	111
NVP (%)	$\geq 98,5$
Umidade (%)	$\leq 0,2$
Aparência	Líquido claro
Cor APHA	$\leq 100$
Pressão de vapor (Pa)	
17°C	6
24°C	13
45°C	60
54°C	133
64°C	260
77°C	666
Ponto de ebulição a 5,8 Kpa (°C)	193
Ponto de congelamento (°C)	13,5
Ponto de fulgor (°C)	98,4
Viscosidade a 25°C (cP)	2,07
Massa específica a 24/4°C	1,04

Fonte: Adaptado de Nuyken & Billig-Peters (1997).

Convencionalmente, pirrolidona vinílica é produzida pela técnica proposta por “Reppe”, a qual utiliza 2-pirrolidona e acetileno como matérias-primas e sais de metais alcalinos como catalisadores (SHOSTAKOVSKY *et al.*, 1966). De acordo com este procedimento a reação de vinilação ocorre em fase líquida na presença de catalisadores com forte caráter alcalino, elevadas pressões e temperaturas (HUCKESTEIN *et al.*, 1995; CHU *et al.*, 1997). Entretanto, devido à instabilidade do acetileno e dificuldades no transporte e armazenagem alguns métodos alternativos têm sido propostos (KUO *et al.*, 1996).

Na Equação 2.1 são apresentadas as reações de síntese de pirrolidona vinílica obtida inicialmente a partir do acetileno e do formaldeído. De acordo com esta técnica,

pirrolidona vinílica é obtida por um processo de vinilação em autoclave a 170 °C, sob baixas pressões ou a pressão atmosférica. Entretanto, este método apresenta desvantagens como baixo rendimento e formação de resíduos de polímeros não voláteis, dificultando a separação e a recuperação do vinilpirrolidona sintetizado (CHU *et al.*, 1997).



Equação 2.1 - Síntese de pirrolidona vinílica de acordo com Reppe.

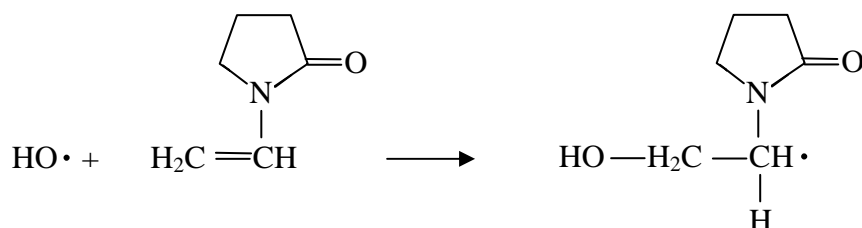
Fonte: Adaptado de Bühler (2001).

Métodos alternativos para produção industrial de pirrolidona vinílica são encontrados em Parthasarathy *et al.* (1983); Liu *et al.* (1989); Kuo *et al.* (1996); Chu *et al.* (1997); Puetzer *et al.* (1956); Schnizer *et al.* (1954) e Kanetaka *et al.* (1974) e para sua respectiva purificação em Kroker *et al.* (1991) e Huckestein *et al.* (1995).

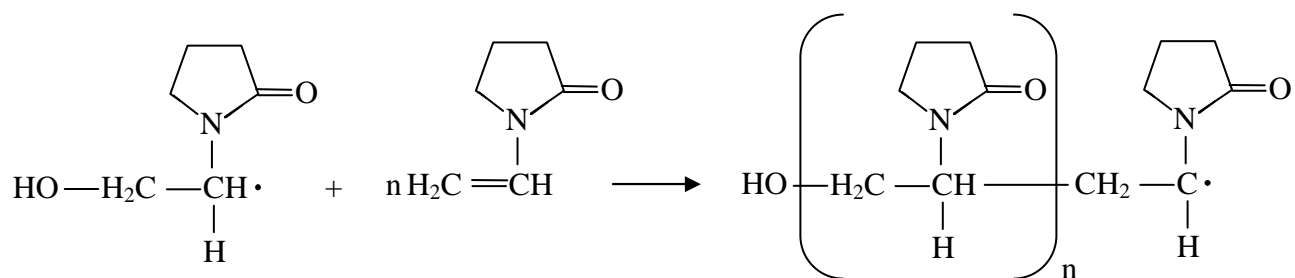
## 2.3 POLI(PIRROLIDONA VINÍLICA)

Poli(pirrolidona vinílica) é um importante homopolímero de pirrolidona vinílica desenvolvido por Walter Reppe em seu trabalho “Polymeric N-Vinyl Lactams and Process of Producing Same” (1941). Nas Equações 2.2 e 2.3 são apresentadas as rotas de síntese para poli(pirrolidona vinílica) propostas por Reppe, a partir da polimerização de pirrolidona vinílica em meio aquoso e orgânico respectivamente (BÜHLER, 2001; NUYKEN & BILLIG-PETERS, 1997).

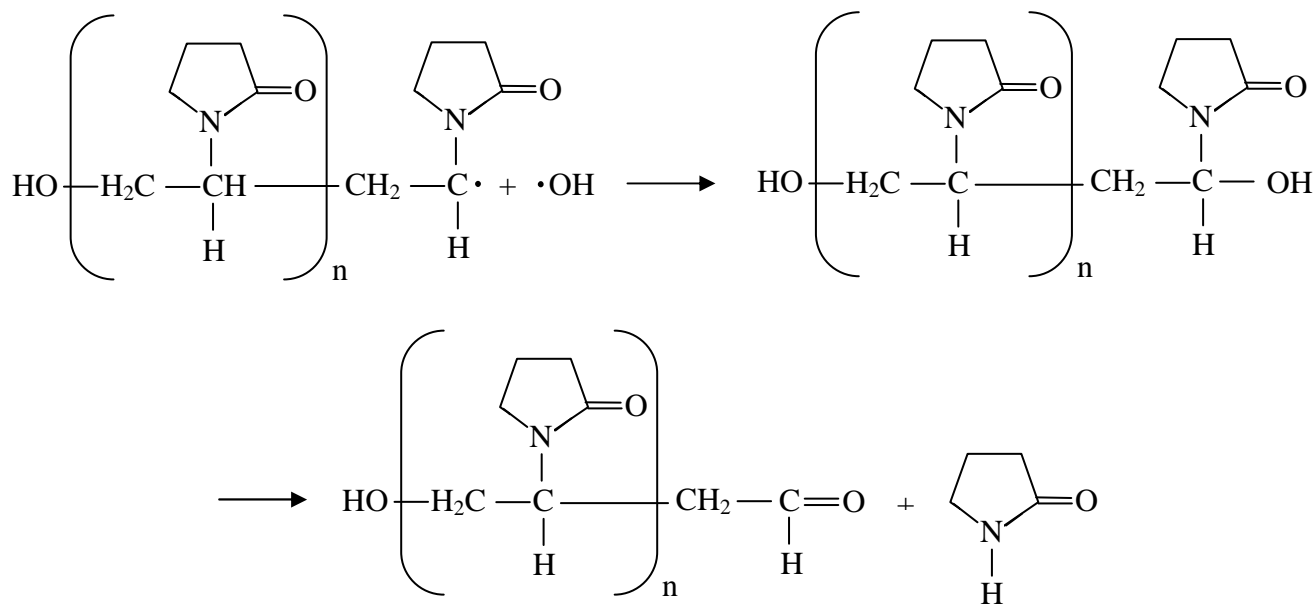
Iniciação:



Propagação:



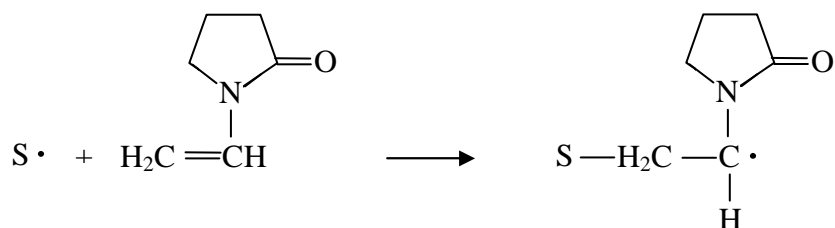
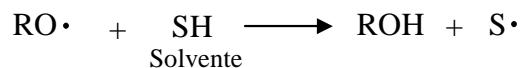
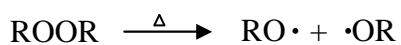
Terminação:



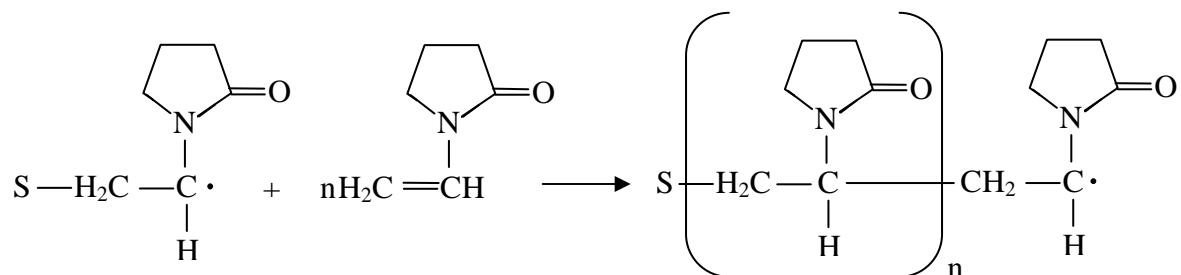
Equação 2.2 - Rota de síntese para poli(pirrolidona vinílica) a partir de pirrolidona vinílica em meio aquoso.

Fonte: Nuyken & Billig-Peters (1997).

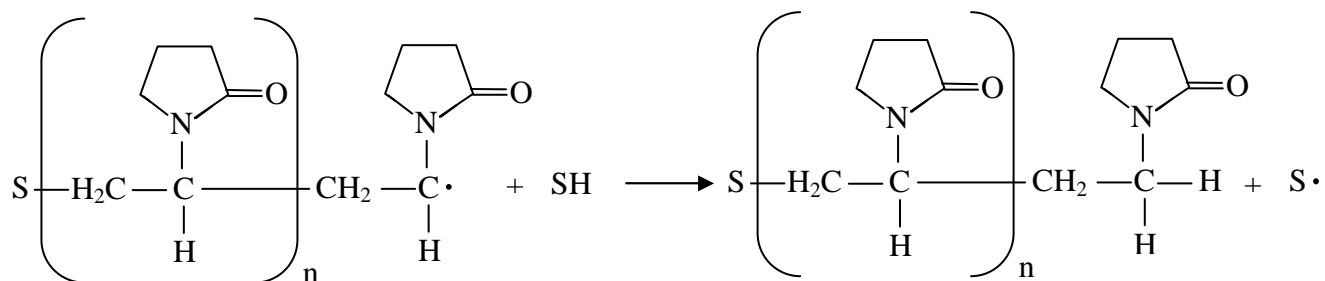
Iniciação:



Propagação:



Terminação por transferência de cadeia:



Equação 2.3 - Rota de síntese para poli(pirrolidona vinílica) a partir de pirrolidona vinílica em solventes orgânicos.

Fonte: Nuyken & Billig-Peters (1997).

O principal método de obtenção industrial de poli(pirrolidona vinílica) é a iniciação via radicais livres em solução (NUYKEN & BILLIG-PETERS, 1997; BARABAS, 1993).

Iniciadores como peróxido de hidrogênio ou peróxidos orgânicos geralmente são empregados em procedimentos de polimerização de pirrolidona vinílica fornecendo polímeros com relativamente baixos pesos moleculares e baixos graus de reticulação (ligações cruzadas), produtos comumente conhecidos como PVP K30 e PVP K90 (STEINMETZ *et al.*, 2003).

Azo-iniciadores também podem ser aplicados na polimerização e copolimerização de pirrolidona vinílica com a conveniência de se trabalhar com temperaturas inferiores durante o processo de polimerização. Uma desvantagem do uso de azo-iniciadores é a introdução de subprodutos de sua decomposição (KITADA *et al.*, 2002 b).

Polivinilpirrolidona<sup>4</sup> é um polímero amorfo e higroscópico, apresentado em solução ou seco. Quando seco apresenta-se geralmente na forma de pó com distribuição de tamanho de partículas inferiores a 250µm. Exibe propriedades únicas como elevada higroscopicidade, compatibilidade fisiológica e capacidade formadora de filme (transparente e permeável ao oxigênio), além de propriedades espessantes e complexantes. Fisiologicamente é inerte e não tóxico. É solúvel em água e em uma grande variedade de solventes orgânicos; compatível com a maioria dos sais inorgânicos e muitas resinas (BAE *et al.*, 2004; NURETTIN *et al.*, 1999; SAVVA *et al.*, 1999).

Poli(pirrolidona vinílica) é um polímero linear e flexível, amplamente utilizado na formulação de adesivos, cosméticos, revestimentos fotográficos e litográficos, detergentes, emulsões e suspensões. Também é utilizado como colóide protetor em dispersões de pigmentos, fabricação de papel e fibras sintéticas (XU *et al.*, 1999; BARABAS, 1987 e SENAK *et al.*, 1987).

---

<sup>4</sup> Polivinilpirrolidona, poli(n-vinil-2-pirrolidona) e PVP são comumente utilizados como sinônimos de nomenclatura para poli(pirrolidona vinílica).

Uma interessante aplicação é o uso de poli(pirrolidona vinílica) como auxiliar anti corrosivo em estruturas civis (GÜRTEN *et al.*, 2005).

No processo de fabricação de poliestireno expansível (EPS) se utiliza PVP K90 como agente de suspensão (CANCELIER, 2004; MAZZUCCO, 2003; GONÇALVES, 2003; MACHADO, 2000; SCHERZER *et al.*, 1997 e HAHN *et al.*, 1990).

Em formulações agroindustriais, para uso em pré e pós-colheita, poli(pirrolidona vinílica) pode ser utilizada como modificador de viscosidade, estabilizador de emulsões e suspensões, colóide protetor e agente dispersante em formulações líquidas, redutor de volatilidade de ativos selecionados, otimizador de solubilidade em ativos hidrofóbicos específicos. Pode ainda atuar como redutor de efeitos tóxicos e formador de filme primário em formulações para recobrimento de sementes (ISP, 2005).

No contexto farmacêutico, poli(pirrolidona vinílica) apresenta uma série de importantes propriedades. Inicialmente utilizado para fins medicinais como auxiliar de plasma sanguíneo, teve seu uso descontinuado para esta aplicação devido ao acúmulo de frações com elevada massa molar e difícil eliminação pelo organismo (PAUL e BUCKNAIL, 2000).

A excelente solubilidade de poli(pirrolidona vinílica) em água e outros solventes utilizados em farmoquímicos é uma grande vantagem em quase todas as formas de dosagem, como por exemplo, na produção de comprimidos; em soluções orais, tópicas e injetáveis; em pastilhas, pomadas e xaropes. Suas propriedades formadoras de filme são utilizadas no recobrimento de comprimidos, em sistemas transdérmicos e *sprays* medicinais. Seu caráter hidrofílico-hidrofóbico e a facilidade em formar complexos com um grande número de substâncias é uma característica especial observada para poli(pirrolidona vinílica).

Um produto de particular importância, formado a partir da complexação de PVP e iodo, é a poli(pirrolidona vinílica)-iodo (PVP-I), importante anti-séptico utilizado em aplicações que necessitem de propriedades germicidas, fungicidas e bactericidas (HERRLE *et al.*, 1977a; DESINGER *et al.*, 1980).



Na Tabela 2.8 são apresentadas as principais aplicações de poli(pirrolidona vinílica) na indústria farmacêutica. Nas Tabelas 2.9 e 2.10 são apresentadas respectivamente as especificações para poli(pirrolidona vinílica) graus técnico e farmacêutico.

Tabela 2.8 - Principais aplicações de poli(pirrolidona vinílica) na indústria farmacêutica.

Função	Aplicação
Ligante	Comprimidos, cápsulas.
Formador de filme	Soluções oftálmicas, plásticos medicinais.
Solubilizador	Soluções orais, tópicas e parenterais.
Mascarador de sabor	Soluções orais, tabletes mastigáveis.
Estabilizador de suspensões	Suspensões, xaropes.
Hidrofilizador	Plásticos medicinais, suspensões.
Adesivo	Sistemas transdérmicos, géis adesivos.
Estabilizante	Enzimas em diagnósticos, outras formas.
Intermediário	Poli(pirrolidona vinílica) iodo.
Redutor de toxicidade	Preparações orais, injetáveis, etc.

Fonte: Adaptado de Bühler (2001).

Aplicação especial utilizando as propriedades complexantes de poli(pirrolidona vinílica) é a estabilização de enzimas e proteínas em diagnósticos. Sua inclusão na forma seca em farmoquímicos frequentemente otimiza a taxa de dissolução e biocompatibilidade de composições com baixa solubilidade.

Atualmente, PVP é classicamente utilizado no contexto farmacêutico como ligante. Novas formulações incluem seu uso como aditivo “mascarador” de sabor (KUMAR *et al.*<sup>5</sup>, *apud* JONES *et al.*, 2004), excipiente regulador (RAO & DIWAN<sup>6</sup>, *apud* JONES *et al.*, 2004) e lubrificante em penetrações transdérmicas (MANDAL *et al.*<sup>7</sup>,

<sup>5</sup> Kumar, V., Yang, T., Yang, Y. Pharm. Dev. Technol. 6 (2001) 71 - 81.

<sup>6</sup> Rao, P. R., Diwan, P. V. Drug Dev. Ind. Pharm. 24 (1998) 327 - 336.

<sup>7</sup> Mandal, S. C., Chattaraj, S. C., Ghoshal, S. K. Res. Ind. 37 (1992) 168 - 170.

*apud* JONES *et al.*, 2004). Em terapêuticos apresentam um crescente e promissor campo (SAVVA *et al.*, 1999).

Molyneux *et al.*<sup>8</sup>, *apud* Savva *et al.* (1999), estudaram a extensão das propriedades ligantes de PVP com respeito às pequenas moléculas em solução aquosa.

Dwyer *et al.*<sup>9</sup>, *apud* Savva *et al.* (1999), reportaram a aplicação de poli(pirrolidona vinílica) como agente preservativo durante o congelamento de glóbulos vermelhos.

Tabela 2.9 - Especificações para poli(pirrolidona vinílica) grau técnico.

Propriedade	Valor
Valor K	
15	12 - 18
30	26 - 35
60	50 - 62
90	80 - 100
120	110 - 123
Forma física [25°C]	Pó branco a levemente amarelado/solução viscosa, translúcida, levemente amarelada. Odor característico
Umidade (%)	
Pó	≤ 5,0
Solução	≥ 65,0
pirrolidona vinílica (%)	≤ 0,2
pH [solução 5%]	3,0 - 9,0
Cinzas (%)	< 0,1

Fonte: Adaptado de Kroschwitz (1990).

<sup>8</sup> Molyneux, P., 1983, Water-Soluble Synthetic Polymers Properties and Behavior, CRC Press, Florida.

<sup>9</sup> Dwyer, R. F., and Lewandowski, R. J., *Anal. Biochem.* 9, 133 (1964).

Tabela 2.10 - Especificações para poli(pirrolidona vinílica) grau farmacêutico.

Propriedade	Valor
Valor k	
10 - 15	85 - 115% do valor nominal
16 - 90	90 - 107% do valor nominal
Forma física [25°C]	Pó branco a levemente amarelado/solução viscosa, translúcida, levemente amarelada.
	Odor característico
Umidade (%)	
Pó	≤ 5,0
Solução	≥ 65,0
pirrolidona vinílica (%)	≤ 0,001
pH [solução 5%]	3,0 - 7,0
Cor APHA (un. Pt/Co)	< 80
Cinzas (%)	< 0,1
Aldeídos [como acetaldeído] (ppm)	≤ 500
Metais pesados [como chumbo] (ppm)	≤ 10
Peróxidos [como H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (ppm)	≤ 400
Nitrogênio (%)	11,5 - 12,8
Hidrazina (ppm)	< 1

Fonte: Adaptado de Kroschwitz (1990).

Torchilin *et al.* (1994) mostraram claramente a capacidade de poli(pirrolidona vinílica) hidrofobicamente modificado em prolongar o tempo de circulação dos lipossomos no sangue.

Savva *et al.* (1999) investigaram a interação de poli(pirrolidona vinílica) com fosfolípidos através de um sistema artificial em dupla camada observando interação somente para amostras de poli(pirrolidona vinílica) previamente diluídas em clorofórmio.

Uma importante aplicação para poli(pirrolidona vinílica) é o seu crescente uso na síntese de uma importante classe de biomateriais, os hidrogéis. Hidrogéis são polímeros hidrofílicos os quais são capazes de reter uma considerável fração de água na sua estrutura sem, no entanto, nela dissolver-se. Eles são chamados de gel permanentes ou químicos quando são covalentemente reticulados (ROZIAK e YOSHII,

1999). Podem ser produzidos a partir da polimerização de seu respectivo monômero ou do reticulado de polímero por meio de várias técnicas. Atualmente, as principais áreas de aplicações para hidrogéis incluem sistemas transdérmicos, aplicações odontológicas, polímeros injetáveis, implantes e aplicações oftálmicas (BHARALI *et al.*, 2003; FECHINE *et al.*, 2004; VASIR *et al.*, 2003; CHIRILA *et al.*, 2002). Aplicações e sínteses de hidrogéis a partir de poli(pirrolidona vinílica) podem ser encontrados em Lopérgolo *et al.* (2003); Rosiak *et al.* (1989) e (1995); Sahiner *et al.* (1999); Can *et al.* (2005); Baccaro *et al.* (1995) e Devine *et al.* (2003).

Na seção seguinte são revisadas as principais técnicas utilizadas para redução de monômero residual em poli(pirrolidona vinílica).

## 2.3 TÉCNICAS APLICADAS À REDUÇÃO DE MONÔMERO RESIDUAL EM POLI(PIRROLIDONA VINÍLICA)

Diversas técnicas podem ser empregadas visando à redução das concentrações de monômero residual em polímeros. É possível classificar estas técnicas em duas categorias. A primeira categoria envolve processos químicos, onde a concentração de monômero residual é reduzida via otimização do processo de polimerização, normalmente por conversão e/ou hidrólise com geração de subprodutos, geralmente menos tóxicos e de mais fácil remoção que o monômero originariamente não convertido. São exemplos desta categoria, elevação da temperatura, utilização de radiação, e emprego de iniciadores, ácidos e co-monômeros no pós-polimerização. A segunda categoria envolve processos físicos, onde a concentração de monômero residual é reduzida por meio de processos de arraste, extração e adsorção. São exemplos desta categoria, devolatilização, devolatilização supercrítica, *spray-drying*, *stripping*, extração com solvente e adsorção com o auxílio de resinas de troca iônica. Processos combinados também podem ser efetivamente aplicados. Uma revisão mais detalhada sobre estes tópicos pode ser encontrada em Araújo *et al.* (2002).

Para o caso específico da poli(pirrolidona vinílica) os trabalhos publicados na literatura especializada sobre a redução de monômero residual concentram-se em sistemas envolvendo processos químicos (KURIYAMA *et al.*, 2003; KITADA *et al.*, 2002a; WETZEL *et al.*, 1996; TSENG *et al.*, 1993; BELLER, 1954), processos físicos (LIU *et al.*, 1998; NUBER *et al.*, 1989) e processos físico/químicos combinados (PATEL *et al.*, 2005; SHIH, 1992).

Patel *et al.* (2005) descreveram um procedimento onde copolímeros de vinilpirrolidona e ácido acrílico, com reduzidos percentuais de monômero residual, foram obtidos por meio da copolimerização de ambos monômeros em isopropanol na presença de um iniciador com temperatura de atuação entre 65 e 90°C. Neste procedimento um segundo estágio foi realizado a elevadas temperaturas e com o auxílio de iniciador adequado. As temperaturas propostas apresentaram valores compreendidos entre 120 e 150°C, preferencialmente 130°C e tempo de pós-polimerização entre 1 e 4 horas, preferencialmente 2 horas. O último estágio compreendeu a redução da pressão parcial do monômero residual por meio de um processo de *stripping*. Aplicando esta técnica, valores menores que 50 ppm foram encontrados em termos de vinilpirrolidona para o copolímero vinilpirrolidona/ácido acrílico produzido.

Kuriyama *et al.* (2003) propuseram um método para purificação de polímeros e copolímeros de n-vinilpirrolidona utilizando tratamento ácido com posterior neutralização. Os ácidos utilizados devem ser orgânicos com pontos de ebulição superiores a 140°C. Como exemplo pode-se citar os ácidos fórmico, oxálico, succínico, cítrico, fumárico, e maleíco. Os agentes neutralizantes devem ser preferencialmente bases orgânicas com ponto de ebulição superior a 120°C. São exemplos destas bases, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, isopropilamina, etilamina e dietilamina. A partir da utilização desta técnica, valores de monômero residual inferiores a 10 ppm foram obtidos, observando-se a otimização de determinados parâmetros de processo como por exemplo temperatura, faixa de pH e tempo de pós-polimerização.

Kitada *et al.* (2002 a) desenvolveram um processo onde polímeros de n-vinil-2-pirrolidona incolores, inodoros e com baixas concentrações de impurezas são produzidos. Neste processo, um sistema redox combinando iniciadores hidrosolúveis e sulfitos são utilizados. No entanto, uma etapa adicional de purificação, onde a solução polimérica é submetida a um processo de troca aniônica, se faz necessária (KITADA *et al.*, 2002 b).

Tseng *et al.* (1993) relataram um processo para purificação de polímeros e copolímeros, lineares e não lineares de n-vinil-2-pirrolidona e n-vinil-caprolactama. Neste processo, as soluções dos respectivos polímeros e/ou copolímeros, em concentrações mássicas variando entre 1 - 30% foram submetidas a tratamento ácido, o qual engloba a otimização conjunta de parâmetros como pH, temperatura e tempo de pós-polimerização. Os ácidos preferencialmente empregados podem ser o ácido carbônico, fosfórico, sulfúrico, fórmico, acético e/ou mistura destes. A partir deste processo, concentrações de monômero residual foram reduzidas de valores próximos a 2,0% à valores inferiores a 0,0005%.

Nuber *et al.* (1989) apresentaram um método para redução de pirrolidona vinílica residual em soluções aquosas ou alcóolicas de poli(pirrolidona vinílica) utilizando adsorventes como carvão ativado, zeolitas e especialmente resinas de troca iônica com caráter ácido. Para que o procedimento de tratamento do polímero ocorra de maneira otimizada concentrações (baseadas na massa de polímero a ser tratado) entre 1 - 20% para carvão ativado, 3 - 25% para zeolitas e 0,1 - 15% para resinas de troca iônica devem ser observadas. Utilizando-se esta técnica o monômero residual foi reduzido de valores próximos a 250 ppm à valores inferiores a 10 ppm. Entretanto, segundo Kuriyama e Inui (2003), este método apresenta limitações para soluções com altos pesos moleculares (viscosidades superiores a 200 mPa.S). Além disso, resinas adsorventes, como por exemplo, as de troca iônica, necessitam de regeneração, elevando os custos de produção.

Straub *et al.* (1980) desenvolveram um procedimento onde homopolímeros de n-vinilpirrolidona, n-vinilpiperidona e n-vinilcaprolactama e alguns copolímeros destes com ésteres vinílicos de ácidos graxos saturados como acetato e propionato de vinila sofrem

redução nas concentrações de monômero residual a partir da realização de uma pós-polimerização com adição suplementar de iniciador orgânico. Iniciadores utilizados nesta técnica foram selecionados do grupo dos peróxidos orgânicos. Observando-se parâmetros de processo como temperatura, tempo de pós-polimerização e concentração de iniciador são obtidos polímeros com valores residuais de n-vinilpirrolidona e n-vinilcaprolactama de até 0,003% para ambos os casos.

Straub *et al.* (1980) e Beller (1954) citaram processos de secagem como alternativa para a redução de monômero residual em soluções poliméricas como é o caso da poli(pirrolidona vinílica). Nesse contexto, a solução polimérica é submetida a secagens em secadores do tipo *spray-dryer* acompanhadas de seguidos processos de redissolução. Entretanto, para o caso de poli(pirrolidona vinílica), este procedimento é limitado para soluções poliméricas com elevados valores de massa molar. Além disso, o alto custo demandado pelas operações unitárias envolvidas e os baixos níveis em termos de redução de monômero observados acabam limitando a aplicação desta técnica.

Wetzel *et al.* (1996) propuseram uma técnica de redução de monômero residual em sistemas homopoliméricos ou copoliméricos de pirrolidona vinílica, onde após realizar-se um procedimento de adição controlada de azoiniciadores, mais especificamente azobisisobutironitrila, com temperaturas e tempos especificados, conseguiram reduzir os níveis de n-vinilpirrolidona de valores entre 1,0 - 2,0% para valores inferiores a 0,1%. Utilizando-se esta técnica, vantagens como, redução na concentração de iniciador e conseqüente redução dos custos e nos teores de subprodutos tóxicos, reduzida descoloração do polímero e redução do tempo de polimerização, foram observadas.

Shih (1992) desenvolveu uma técnica para redução de monômero residual em polímeros e copolímeros de n-vinilpirrolidona e n-vinilcaprolactama realizada em três estágios. Inicialmente, o reator de polimerização previamente carregado com solventes orgânicos e iniciadores do tipo peróxido orgânico, com tempos de meia vida compatíveis em temperaturas de aproximadamente 60°C, foram carregados com respectivos monômeros de modo controlado. Condições anidras, atmosfera inerte,

temperatura adequada e agitação vigorosa foram requisitos observados neste primeiro estágio. Após o final desta etapa o produto pré-polimerizado foi enviado a um segundo reator onde a carga foi submetida a um processo de pós-polimerização em condições de maior severidade em termos de temperatura. Um iniciador com tempo de meia vida de 10 horas a temperaturas entre 110 e 150°C foi utilizado. Finalmente a carga foi transferida para um forno onde ocorreu um processo de secagem a 100°C por 16 h. Outro processo de secagem em forno a vácuo foi realizado por 16 h a temperatura de 90°C. Análises revelaram concentrações de monômero residual inferiores a 0,04% para o copolímero vinilpirrolidona/ácido acrílico e 0,02% para poli(pirrolidona vinílica).

A partir da técnica proposta por Liu *et al.* (1998), polímeros de vinilpirrolidona e vinilcaprolactama, com concentrações de monômero residual inferiores a 1000 ppm e praticamente isentos de cor e odor, foram obtidos por meio do contato dos respectivos polímeros com uma concentração mássica de resinas específicas, variando entre 0,1 e 9,0% relativamente a massa de polímero tratado. As resinas utilizadas possuem caráter sulfônico/carboxílico apresentando tamanho médio entre 5 e 500 mesh.

Herrle *et al.* (1977 b) descreveram um processo onde polímeros e copolímeros de pirrolidona vinílica foram produzidos praticamente isentos de monômero residual via polimerização contínua utilizando solventes orgânicos como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, tetrahidrofurano, dioxano, tetracloreto, hexacloreto, xileno ou misturas destes. Iniciadores orgânicos, em concentrações de 0,1 a 5,0% baseadas na massa de monômero, introduzidos durante o estágio inicial ou durante a reação, garantem as baixas concentrações de monômero residual.

Como se observa, os procedimentos acima expostos, relativos à redução de monômero residual em poli(pirrolidona vinílica), não contemplam técnicas utilizando radiação UV-C e *stripping* com vapor. A seguir são revisados alguns tópicos importantes, bem como alguns exemplos para ambas as técnicas.



## 2.4 RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

A radiação ultravioleta cobre a região do espectro eletromagnético entre 100 e 400 nm. O Comitê Internacional da Iluminação (“Commission Internationale de l’Eclairage”) recomenda a classificação em UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315) e UV-C (100-280 nm), sendo que, amiúde, se refere à primeira faixa como ultravioleta próximo e à última, como ultravioleta extremo ou de vácuo. A denominação de ultravioleta de vácuo deve-se à necessidade de, ao se operar em baixos comprimentos de onda, remover o O<sub>2</sub> atmosférico que absorve radiação em  $\lambda_L < 200$  nm (CAVICHIOILLI & GUTZ, 2003). Na prática, o aproveitamento do espectro ultravioleta é limitado pelos três tipos de fontes disponíveis comercialmente: lâmpadas de deutério, xenônio e vapor de mercúrio. As Figuras 2.1 e 2.2 ilustram esta situação.

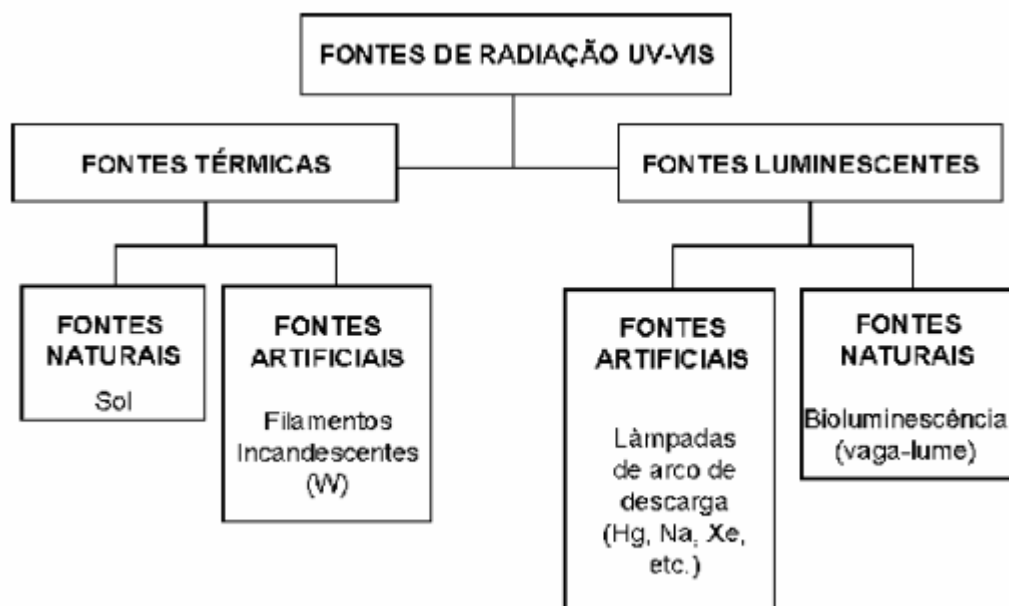


Figura 2.1 - Classificação de fontes luminosas.

Fonte: Cavichioli & Gutz (2003).

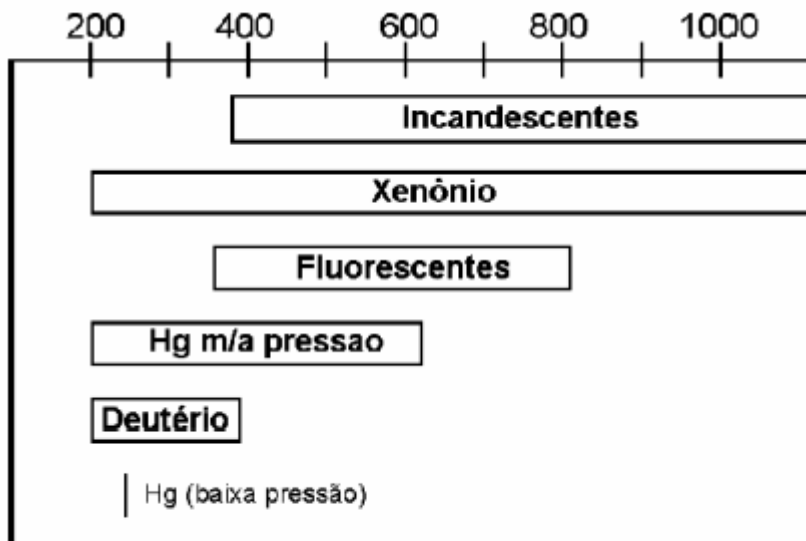


Figura 2.2 - Domínio dos espectros de emissão dos principais tipos de lâmpadas ( $\lambda$  em nm).

Fonte: Cavichioli & Gutz (2003).

Os mecanismos fotoquímicos de reação envolvem várias etapas que podem ser agrupadas em processos primários e secundários. Nos processos primários, ocorre interação direta entre a radiação e espécies químicas presentes no meio, sejam elas próprias os alvos da reação, sejam outras substâncias adicionadas ou presentes naturalmente (como  $O_2$  dissolvido). O primeiro passo é sempre uma transição eletrônica, ou seja, a passagem para um estado excitado. A reatividade de espécies excitadas eletronicamente é, evidentemente, bem diferente daquela de moléculas no estado fundamental e, portanto, sua subsequente evolução a partir de mecanismos não viáveis às reações térmicas as leva a formar produtos que seriam impossíveis de se obter a partir da molécula no estado não excitado (CAVICHIOILLI & GUTZ, 2003). As espécies excitadas,  $AB^*$ , logo evoluem de várias maneiras, Equações 2.4 a 2.10.

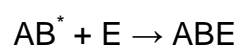
Dissociação:



Ionização:



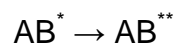
Reação com outras espécies:



Isomerização:



Transferência de energia intra ou intermolecular:



Luminescência (fluorescência ou fosforescência):



“Quenching”:



(a energia é dissipada por M na forma de energia vibracional ou translacional)

Os processos secundários são reações térmicas convencionais, que permitem converter espécies intermediárias geradas durante a primeira etapa e são fotoquímicos somente no sentido de que envolvem espécies formadas por efeito da radiação. Tais intermediários incluem espécies que são típicas das reações fotoquímicas como átomos e radicais livres e que apresentam uma reatividade elevada e peculiar, gerando reações em cadeia (CAVICHIOILLI & GUTZ, 2003).

Nas últimas décadas o estudo de polimerização radicalar tem sido tema de inúmeras pesquisas em química, em parte devido a sua importância na fabricação de novos materiais. A maioria dos métodos industriais para obter polímeros é baseada em técnicas que se iniciam pela produção térmica de radicais livres. Métodos destinados a purificação de resinas também empregam técnicas baseadas em processos térmicos. Porém, em termos de redução de monômero residual, técnicas empregando tratamento térmico podem afetar a qualidade do polímero. Tratamentos a partir de técnicas utilizando baixas dosagens de radiação apresentam a vantagem da redução e até eliminação deste problema. A eficiência deste procedimento está diretamente relacionada aos tempos de exposição à radiação, as dosagens de irradiação e a reatividade e mobilidade do monômero (ARAÚJO *et al.*, 2002).

McGinniss & Gruber<sup>10</sup>, *apud* Araújo *et al.* (2002), listaram processos utilizando radiação como alternativas para redução de monômero residual usando técnicas convencionais baseadas em procedimentos térmicos. Estes procedimentos alternativos apresentam mecanismos variados. Enquanto infravermelho, microondas e rádio frequência induzem a mecanismos térmicos, ultravioleta e feixe de elétrons se caracterizam por mecanismos de conversão baseados em processos de excitação iônica ou eletrônica. Na Tabela 2.11 são apresentados estes procedimentos.

---

<sup>10</sup> V. D. McGinniss and G. W. Gruber. Appl. Pol. Sci., 839 - 854 (1985).

Tabela 2.11 - Fontes de energia alternativa para métodos baseados em processos térmicos.

Fonte de Energia	Energia (J)	Mecanismo
Infravermelho	$1,6 \times 10^{-20}$	Térmico
Microondas	$1,6 \times 10^{-22}$	Térmico
Rádio frequência	$1,6 \times 10^{-26}$	Térmico
Ultravioleta	$8,0 \times 10^{-19}$	Excitação eletrônica
Feixe de elétrons	$1,6 \times 10^{-14}$	Excitação iônica
Radiação gama	$1,6 \times 10^{-11}$	Excitação iônica

Fonte: (ARAÚJO *et al.*, 2002, reproduzido de MCGINNISS & GRUBER, 1985).

Borden & Carder<sup>11</sup>, *apud* Araújo *et al.* (2002), relataram que polímeros de acetato de vinila com algum grau de insaturação podem ser excitados com o emprego de radiação por feixe de elétrons ou radiação ultravioleta combinada com a adição de fotoiniciador e solventes reativos.

Date *et al.*<sup>12</sup>, *apud* Araújo *et al.* (2002), descreveram um processo onde concentrações de monômero residual, na presença de inibidores como hidroquinona, foram reduzidas de polímeros absorventes de ácido acrílico utilizando-se radiação ultravioleta. O uso de uma lâmpada com potência de 80W, a uma distância de 10cm e tempo de exposição a radiação de 30 segundos foram suficientes para reduzir as concentrações de monômero residual de 1750 ppm a 65 ppm. Um procedimento empregando radiação ultravioleta como ativador durante o processo de polimerização de nvp também foi empregado (GENERAL ANILINE & FILM CORPORATION, 1955).

Recentemente Rosiak *et al.*<sup>13</sup>, *apud* Can (2005), também relataram o efeito da irradiação sobre a conversão de vinilpirrolidona e geração de reticulamento em amostras de poli(pirrolidona vinílica).

<sup>11</sup> Borden, G. W., Carder, C. H. US Patent 3,943,103 (1973).

<sup>12</sup> Date, M., Sumiya, T., Tanaka, K. DE Patent 4123889, 1992.

<sup>13</sup> Rosiak, J. M. Gel/sol analysis of irradiated polymers. Radiat. Phys. Chem. 51, p. 13 - 17, 1998.

Relativamente à conversão de monômero residual em polímeros, várias técnicas empregando radiação podem ser utilizadas. São exemplos, radiação de feixe de elétrons, radiação gama, infravermelho e microondas. Uma revisão mais detalhada empregando estas técnicas pode ser encontrada em Araújo *et al.* (2002).

## 2.5 STRIPPING

Processos de devolatilização, incluindo *stripping*, têm sido utilizados industrialmente há varias décadas. As primeiras patentes utilizando vapor com o objetivo de redução nas concentrações de monômero residual datam de 1930 (FICKENTSCHER & HEUCK<sup>14</sup>, *apud* MEIER *et al.*, 1997). Entretanto, apenas poucos artigos, em sua grande maioria focados em poli(cloreto de vinila) e copolímeros de estireno-butadieno têm sido publicados (MANTELL *et al.*<sup>15</sup>, ENGLUND<sup>16</sup>, CHAN *et al.*<sup>17</sup>, OMI *et al.*<sup>18</sup>, MEHOS & QUICK<sup>19</sup>, MEIER *et al.*<sup>20</sup>, *apud* SALAZAR *et al.*, 2005).

Em termos de redução de monômero residual, a técnica de *stripping* é aplicada principalmente a polímeros obtidos por emulsão (*latex*). Utilizando-se esta técnica, vapor ou gases são difundidos através do polímero com conseqüente arraste do monômero. Diversos tipos de equipamentos têm sido apresentados em muitos artigos e patentes relativamente a processos de *stripping*. Estes equipamentos incluem reatores

<sup>14</sup> H. Fickentscher, C. Heuck, I.G. Farben, DRP 654989 (1930); C.Heuck, I.G. Farben, DRP-Anm. 39b 1 J 79/30 (1930) = F.P. 713 999 = E.P. 365 217.

<sup>15</sup> Mantell, G. J.; Barr, J. T.; Chan, R. K. S. Stripping VCM from PVC resins. Chem. Eng. Prog. 1975, 71 (9), 54.

<sup>16</sup> Englund, S. M. Monomer removal from latexes. Chem. Eng.Prog. 1981, 77, 55.

<sup>17</sup> Chan, R. K. S.; Patel, C. B.; Gupta, R.; Wornan, C. H.; Grandin, R. E. Batch stripping of vinyl chloride. J. Macromol. Sci.,Chem. 1982, A17 (7), 1045.

<sup>18</sup> Omi, S.; Endo, H.; Shibata, S.; Iso, M. Stripping rate of residual styrene monomer from latexes of polystyrene and SBR. Contemp. Top. Polym. Sci. 1984, 4, 909.

<sup>19</sup> Mehos, G.; Quick, D. Removal of residual monomers from polymer emulsions by steam stripping. Sep. Sci. Technol. 1994, 29, 1841.

<sup>20</sup> Meier, D.; Warnecke, H. J.; Prüss, J. Modeling of mass transfer of volatile organic compounds in polymer dispersions. Chem. Eng. J. 1997, 67, 45.

em regime de batelada, semi-batelada e contínuo; em estágio simples utilizando vácuo, com fluxo de gás contra-corrente e co-corrente (ARAÚJO *et al.*, 2002).

Em processos de *stripping* o comportamento assumido pela transferência de massa entre a fase gasosa e a dispersão aquosa é muito importante. Devido ao reduzido diâmetro das partículas poliméricas obtidas por emulsão, os processos de *stripping* com agentes retificadores vapor e/ou gases, frequentemente alcançam bons resultados em termos de monômero residual. Por outro lado, a formação de espuma durante o processo de *stripping* pode atuar de modo indesejado, dificultando a passagem do agente retificador e reduzindo assim a eficiência da técnica. Assim, apesar de atuarem de modo indesejado sob as características da dispersão, faz-se necessária a adição de agentes anti-espumantes (ARAÚJO *et al.*, 2002). Na Figura 2.3 é apresentado um modelo para remoção de monômero residual em látex a partir do procedimento de *stripping*.

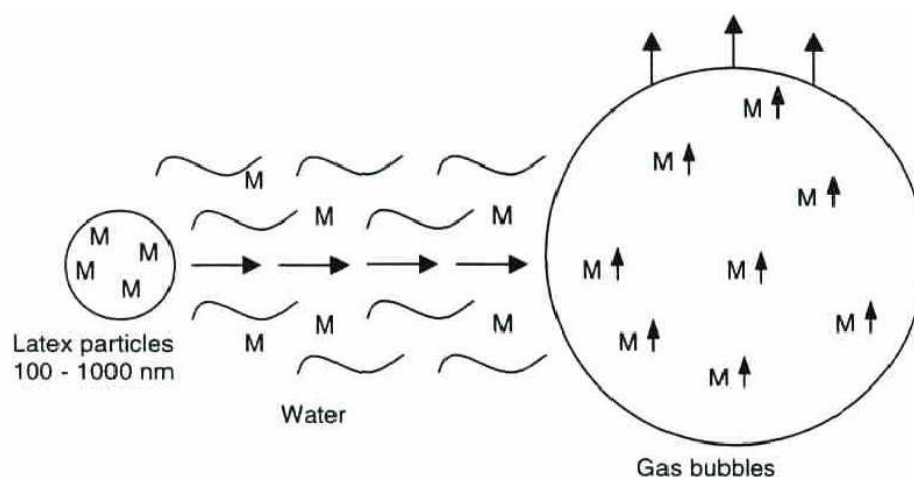


Figura 2.3 - Modelo para *stripping* em látex.

Fonte: Araújo *et al.* (2002).

A escolha de condições apropriadas para a utilização da técnica de *stripping* é fundamental para obtenção de bons resultados. Por exemplo, temperaturas reduzidas resultam em elevados tempos de tratamento, enquanto temperaturas elevadas podem causar agregação e/ou degradação térmica do polímero. A utilização, ou não, de vácuo

é outro ponto que merece atenção. Por um lado, a utilização de vácuo permite trabalhar-se com menores temperaturas, consequentemente reduzindo a coagulação e a degradação térmica do polímero. Por outro lado, devido a baixa densidade do vapor sob condições de vácuo, possivelmente observa-se a formação de espuma (ARAÚJO *et al.*, 2002).

Matveev *et al.*<sup>21</sup>, *apud* Meier *et al.* (1997), relataram a formação de bolhas em soluções poliméricas com alta viscosidade durante o processo de *stripping*. Visando minimizar o fenômeno da dessorção, sugerem alterações na frequência de agitação e na pressão do sistema.

Chandra<sup>22</sup>, *apud* Araújo *et al.* (2002), desenvolveram um procedimento para redução de monômero residual em PVC utilizando equipamento específico, onde a dispersão aquosa do respectivo polímero é continuamente alimentada pelo topo de uma coluna vertical. O fluxo descendente gerado, contactado com o fluxo ascendente de agente retificador (vapor ou gás inerte aquecido), reduz a concentração de monômero residual no polímero, sendo este retirado juntamente ao fluxo de gás/vapor ascendente que deixa a coluna.

Heinze *et al.* (1981) apresentaram um processo contínuo para remoção de cloreto de vinila residual em dispersão aquosa de poli(cloreto de vinila), por meio do arranjo específico de um conjunto de câmaras, o agente retificador foi direcionado em sentido contracorrente à dispersão sem no entanto haver o contato direto entre ambos. Através deste procedimento, polímeros de cloreto de vinila com concentrações de monômero residual inferiores a 10 ppm foram obtidos.

Botsch *et al.* (1979) desenvolveram um procedimento onde dispersões de poli(cloreto de vinila), com reduzidas concentrações de monômero residual, foram obtidas utilizando equipamento específico, composto por atomizador do tipo *nozzle*

---

<sup>21</sup> Matveev, C. S., Perpelkin, K. E., Kudrjavcev, G. L., Zuravlev, D. Die wichtigsten physiko chemischen Gesetzmäßigkeiten der Entlüftung von Polymerlösungen, Teil II, Faserforsch. u. Textilt. 26 (1975) 232 - 240.

<sup>22</sup> B. P. Chandra UST Patent 0959008 (1977).



acoplado a reatores conectados em série. Seguindo este procedimento, concentrações de monômero residual inferiores a 0,0009% foram obtidas. Outra vantagem observada através do emprego deste procedimento é a não degradação térmica do polímero.

Kemmere *et al.* (2002) citam como vantagem para o processo de redução de monômero residual em polímeros utilizando-se a técnica de *stripping* a não necessidade de utilização de produtos tóxicos. Já como desvantagens, citam a formação de espuma, a possibilidade de degradação térmica do polímero, instabilidade coloidal no caso de emulsão e o alto consumo de agente de *stripping* requerido.

Segundo Meier *et al.* (1997), os processos de *stripping* passaram a receber tratamento científico somente a partir da década de setenta. A redução dos compostos orgânicos voláteis usualmente é descrita pela Equação 2.11

$$\frac{c}{c_0} \approx e^{-\lambda\tau} \quad (2.11)$$

onde  $\tau$  é o tempo de reação. O termo  $\lambda$  é diferentemente interpretado por vários autores.

Bolotnikov & Belen'kii<sup>23</sup>, *apud* Meier *et al.* (1997), investigaram um procedimento de *stripping* utilizando vapor para um sistema copolimérico estireno/ $\alpha$ -metilestireno. Eles consideraram como fator limitante o processo de difusão. No modelo proposto, Equação 2.12,  $\lambda$  é dado pela razão do coeficiente de difusão (D) pelo tempo de residência do gás ( $\tau_G$ ).

$$\lambda = \frac{D}{v\tau_G} \quad (2.12)$$

---

<sup>23</sup> E. H. Palmason, Parkson Co., Method and Apparatus for stripping of volatile substances from fluids. GB 1 205 776 of 20.3.1967/21.12.1967.

Walther *et al.*<sup>24</sup>, *apud* Meier *et al.* (1997), desenvolveram um modelo para remoção de compostos de baixo peso molecular de poli(cloreto de vinila) em função de parâmetros de processo como temperatura, pressão, tempo de *stripping*, vazão do gás, diâmetro da partícula de polímero e difusão. No entanto, de acordo com a Equação 2.13, o termo  $\lambda$  depende somente do tempo de difusão dentro do polímero.

$$\lambda = \frac{D}{r_L^2} \quad (2.13)$$

Uma revisão mais detalhada sobre redução de monômero residual aplicando técnicas de *stripping* pode ser encontrada em Englund<sup>25</sup>, *apud* Araújo *et al.* (2002) e Araújo *et al.* (2002).

## 2.7 ANÁLISE ECONÔMICA

### 2.7.1 Valor presente líquido (VPL) e taxa interna de retorno (TIR)

Em engenharia econômica o termo investimento, na sua essência, significa a aplicação de recurso de capital com a finalidade de obter vantagens econômicas futuras (EVANGELISTA, 2006).

Segundo Holanda<sup>26</sup> e Galesne<sup>27</sup> *et al.*, *apud* Evangelista (2006), investimento é qualquer aplicação de recursos de capital, com vistas a obter um fluxo de benefícios ao longo de um determinado período futuro.

---

<sup>24</sup> W. Walther, H. Kaltwasser, K. D. Rauchstein, H. D. Voigt, Mathematisches Modell der Entmonomerisierung von Polymerdispersionen, Plaste und Kautschuk 31 (1984) 407-409.

<sup>25</sup> S. M. Englund. *Chem. Eng. Prog.*, August. 55 -59 (1981).

<sup>26</sup> HOLANDA, Nilson. **Planejamento e projetos**. Rio de Janeiro: APEC. 1976.

<sup>27</sup> GALESNE, A., FENSTERSEIFER, E. J., LAMB, R. **Decisões de Investimentos da Empresa**. São Paulo: Atlas, 1999.

Gitman (1997) relata que a avaliação de propostas de investimento pode servir a dois propósitos. Um é a chamada decisão de aceitação ou rejeição, onde o projeto é comparado com algum critério de aceitação (geralmente o “custo de capital”), de forma a decidir se a empresa deve empreendê-lo ou não. Em certas circunstâncias, no entanto, a empresa pode achá-lo necessário para classificar os projetos de modo que eles possam ser comparados entre si. Essa necessidade surge quando dois ou mais projetos são “mutuamente exclusivos”, isto é, por sua natureza apenas um deles pode ser empreendido. A necessidade de classificar surge também sob condições de “racionamento de capital”. O racionamento de capital significa que, seja devido a uma política adotada pela administração ou a limitações impostas pelos mercados de capital, a firma não tem acesso a fundos ilimitados com os quais possa empreender projetos aceitáveis. Nesta situação, torna-se necessário, frequentemente, classificar as propostas de investimento, de forma que os fundos limitados disponíveis possam ser alocados a projetos competitivos com maiores vantagens para a empresa. Apesar de seus diferentes pressupostos, os métodos da taxa interna de retorno e do valor presente líquido propiciarão a mesma decisão de aceitar ou rejeitar, enquanto o projeto que esteja sendo medido tiver um padrão de fluxos de caixa “normal” ou “convencional” (o padrão convencional de fluxos de caixa consiste de uma saída inicial de caixa seguida por uma série de entradas).

Na literatura de finanças (NEVES, 1982; PORTEFIELD, 1976; GITMAN, 1997), o valor presente líquido de um projeto é definido como sendo o valor presente das entradas de caixa menos o valor presente das saídas de caixa. Isto é o mesmo que o valor presente de todas as saídas e entradas futuras de caixa menos o desembolso inicial. Este tipo de técnica, de uma forma ou de outra, desconta os fluxos de caixa da empresa a uma taxa especificada. Essa taxa, frequentemente chamada de taxa de desconto, custo de oportunidade ou custo de capital, refere-se ao retorno mínimo que deve ser obtido por um projeto, de forma a manter inalterado o valor de mercado da empresa.

Utilizando-se o VPL, tanto as entradas como as saídas de caixa são traduzidas para valores monetários atuais. Em termos matemáticos, o valor presente líquido (VPL), apresenta a estrutura da Equação 2.14

$$VPL = \sum_{t=1}^n \frac{FC_t}{(1+k)^t} - II \quad (2.14)$$

onde,

$FC_t$  = Valor presente das entradas de caixa;

$k$  = Custo de capital da empresa;

$II$  = Investimento inicial.

Quando o VPL é usado para tomar decisões do tipo “aceitar-rejeitar”, adota-se o seguinte critério:

Se  $VPL > 0$ , aceita-se o projeto;

Se  $VPL < 0$ , rejeita-se o projeto.

A taxa interna de retorno de um investimento é definida como a taxa de desconto que iguala o valor presente do seu fluxo de entradas de caixa com o valor presente de seu fluxo de saída de caixa. Isto é equivalente a igualar o valor presente de todos os futuros fluxos de caixa ao desembolso inicial do investimento. Conforme Gitman (1997), a TIR é obtida resolvendo-se a Equação 2.15 para o valor de  $k$  (Equação 2.14) que torne o VPL igual a zero.

$$\sum_{t=1}^n \frac{FC_t}{(1+TIR)^t} - II = \$0 \quad (2.15)$$

O critério de decisão, quando a TIR é usada para tomar decisões do tipo “aceita-rejeitar”, é o seguinte: Se a TIR for maior que o custo de capital, aceita-se o projeto; se for menor, rejeita-se o projeto. Esse critério garante que a empresa esteja obtendo, pelo menos, sua taxa requerida de retorno.

### 2.7.2 Comparação entre VPL e TIR

Para projetos com fluxos de caixa convencionais, o valor presente líquido (VPL) e a taxa interna de retorno (TIR) sempre levam a mesma decisão de aceitar ou rejeitar

um projeto, mas as diferenças nas suas suposições básicas podem levar a classificações diferentes de projetos.

O VPL e a TIR frequentemente classificam projetos de formas diferentes, devido às suas diferentes suposições de reinvestimento das entradas de caixa intermediárias. O VPL pressupõe que as entradas de caixa são reinvestidas a uma taxa igual ao custo de capital da empresa, ao passo que a TIR pressupõe o reinvestimento a uma taxa igual a própria TIR.

Apesar de, em determinados custos de capital, ocorrerem conflitos na classificação de projetos quando se utilizam as técnicas do valor presente líquido (VPL) e da taxa interna de retorno (TIR), deve-se ter em mente que estes decorrem principalmente da taxa de reinvestimento utilizada na TIR, que não se apresentam de forma satisfatória quando comparadas com o custo de capital real da empresa.

Uma maneira confiável para classificação de projetos seria determinar o ponto de equilíbrio entre os projetos, pois assim teríamos os limites para os custos de capital onde ocorrem conflitos na classificação dos projetos. Assim, para custos de capital até esse ponto - ponto de equilíbrio - os projetos seriam classificados pelos seus VPL's. Após esta seleção, calcularíamos as respectivas TIR's dos projetos para termos como respostas "taxas de retornos" ao invés de valores monetários.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, equipamentos, e procedimentos experimentais e analíticos realizados durante o desenvolvimento dos trabalhos. Na seção 3.1 são apresentados os materiais utilizados e suas respectivas propriedades. Nas seções 3.2 e 3.3 são apresentados respectivamente a unidade piloto e os procedimentos experimentais realizados. Na seção 3.4 são descritas as metodologias utilizadas na caracterização do polímero, realizadas por cromatografia em fase gasosa (CG), viscosimetria, termogravimetria (TGA) e extração *soxhlet*. Os procedimentos de caracterização por termogravimetria e extração *soxhlet* foram complementares aos procedimentos experimentais de radiação UV-C e visaram exclusivamente à identificação de reticulação no polímero obtido após o respectivo processo.

#### 3.1 MATERIAIS

Soluções aquosas de poli(pirrolidona vinílica) K90 ( $\overline{M}_v = 8,7 \times 10^5 - 1,44 \times 10^6$ ); lotes 200409060 e 200512112 produzidas e fornecidas pela empresa Sul Polímeros Ltda., iniciador do tipo perester com tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) de 60 min à 75°C fornecido pela empresa Akzo Nobel, e solução de ácido sulfúrico 20% (PA), foram utilizadas como recebidas. Na Tabela 3.1 estão apresentadas as propriedades das soluções de poli(pirrolidona vinílica) utilizadas durante os experimentos. Podem-se verificar, por esta tabela, propriedades comercialmente especificadas em laudos de fabricantes como hidrazina, peróxidos, massa molar (geralmente expressa em termos de valor K), monômero residual, acetaldeído, matéria ativa (concentração) entre outros. As propriedades apresentadas na Tabela 3.1 geralmente são as requeridas para polivinilpirrolidona grau farmacêutico.

Tabela 3.1 - Propriedades das soluções de poli(pirrolidona vinílica) utilizadas nos experimentos.

Propriedades	Lote	
	200409060	200512112
Matéria ativa (%)	20,0	20,0
Cor apha (un. pt/co)	40	n.d.
Acetaldeído (ppm)	120	n.d.
Peróxidos [como H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (ppm)	300	n.d.
Metais pesados [como chumbo] (ppm)	9	n.d.
Hidrazina (ppm)	0,8	n.d.
pH	6,5	6,4
Cinzas (%)	0,05	0,07
$\overline{M}_v$ (10 <sup>6</sup> )	1,18	0,91
Pirrolidona vinílica (%)	0,037	0,128

n.d. - não determinado.

### 3.2 DESCRIÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL

A unidade experimental utilizada nos trabalhos de redução de monômero residual está instalada junto à planta de polimerização de pirrolidona vinílica da empresa Sul Polímeros Ltda., em Joinville, Santa Catarina. As Figuras 3.1a e 3.1b mostram o reator piloto, onde nota-se a solução polimérica sofrendo os processos de redução de monômero residual, respectivamente, por irradiação e *stripping* com vapor. Na Figura 3.2 é apresentado o esquema de funcionamento da unidade experimental, onde se pode observar, esquematizados, o reator, o sistema de tubo de quartzo acoplado à parte superior do reator, o sistema de agitação e o sistema de aquecimento.



(a)



(b)

Figura 3.1 - (a) Redução de monômero residual utilizando-se o processo de radiação UV-C; (b) Redução de monômero residual utilizando-se o processo de *stripping* com vapor.



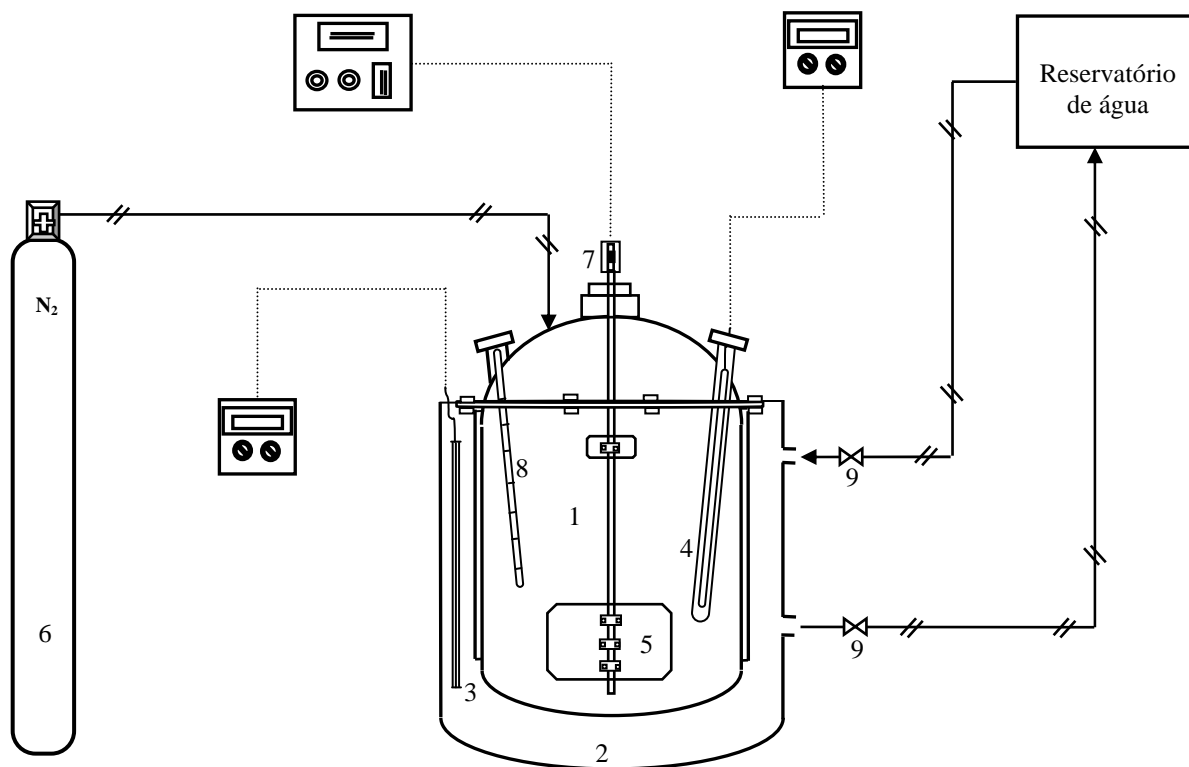


Figura 3.2 - Esquema representativo da unidade experimental: (1) Reator em vidro de borosilicato; (2) Vaso em vidro de borosilicato integrante do sistema de aquecimento; (3) Resistência integrante do sistema de aquecimento e respectivo dispositivo para acionamento; (4) Sistema tubo de quartzo/lâmpada UV-C e respectivo dispositivo para acionamento; (5) Impelidor; (6) Cilindro de N<sub>2</sub>; (7) Motor/inversor de freqüência; (8) Termômetro; (9) Válvulas tipo esfera.

Como mostrado na Figura 3.2, a unidade experimental é constituída de um reator em vidro de borosilicato (1) (Dist, Brasil) com volume útil de 1,0 litro, desprovido de chicanas e camisa. O sistema de agitação é composto por um impelidor do tipo pá (5) com relação  $\frac{d}{D_R} = \frac{1}{3}$ , onde  $D_R$  corresponde ao diâmetro do reator e  $d$  o diâmetro do impelidor, acoplado a um motor provido com um inversor de freqüência (7) (Bosch, GSB 16 RE, Brasil), possibilitando variações nos valores da freqüência de agitação da ordem de 0 a 2000 rpm. O sistema de aquecimento, em substituição à falta de camisa no reator, é constituído basicamente por um vaso em vidro de borosilicato (2), com volume de 3,5 litros e geometria similar ao do reator, adaptado com sistema de entrada e saída

de água. Uma resistência (3) (Resiswal, 1000W, Brasil) complementa o sistema de aquecimento. As medidas de temperatura eram tomadas a partir de um termômetro (8) (Incoterm, Brasil).

Para os experimentos de redução de monômero residual utilizando-se técnicas convencionais, o equipamento descrito acima foi utilizado sem qualquer tipo de adaptação. Já, para o caso dos experimentos de redução de monômero residual utilizando-se radiação UV-C (comprimento de onda predominante igual a 253,7 nm), conforme pode ser observado no histograma da Figura 3.3, o reator pela sua parte superior encontrava-se acoplado a um sistema de tubo de quartzo modular (4) (Dist, 100% sílica, Brasil) com diâmetro interno, comprimento e espessura de parede de respectivamente 18, 215 e 1 mm, por onde eram inseridas as lâmpadas responsáveis pela irradiação da amostra (Fig. 3.1a).

Nos procedimentos de irradiação foram utilizadas, separadamente, duas lâmpadas UV-C/Hg (Philips, modelos TUV4W/G4 T5 e TUV6W/G6 T5, Holland). Para a lâmpada modelo (TUV4W/G4 T5), encontram-se especificados valores de 150 mm para comprimento, 16 mm para diâmetro e 0,7 W para potência de radiação. Para a lâmpada modelo (TUV6W/G6 T5), encontram-se especificados valores de 226 mm para comprimento; 16 mm para diâmetro e 1,5 W para potência de radiação. Ambas as lâmpadas, para seu respectivo acionamento, estavam conectadas a um *starter* (Sylvania, FS 11, Brasil) e a um reator (Intral, 01061, Brasil).

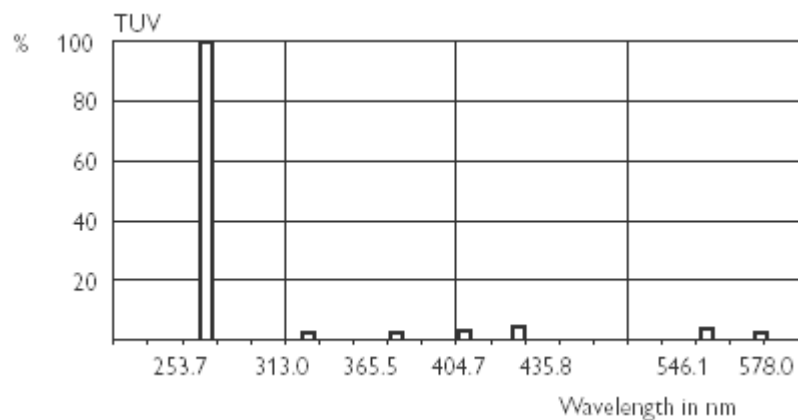


Figura 3.3 - Distribuição de comprimentos de onda para as lâmpadas utilizadas nos experimentos.

Fonte: Philips (2006).

Nos experimentos de redução de monômero residual empregando-se a técnica de *stripping* com vapor, uma mangueira com revestimento externo e interno de, respectivamente, aço inox e teflon, com diâmetro interno de 1/8", foi adaptada pela parte superior do reator em substituição ao sistema de tubo de quartzo modular/lâmpada UV-C (Fig. 3.1b). Esta mangueira, acoplada a uma válvula (mini-esfera, BSP 1/8") para permitir o controle da vazão de vapor, encontrava-se conectada a uma linha de vapor suprida por uma caldeira (Polimatic, 300, Brasil) com capacidade de produção de vapor de 300kg/h. Após atingir condição de regime estacionário, um condensador (Dist, Brasil) foi utilizado para condensar o vapor gerado durante o processo. Todos os experimentos foram realizados à pressão ambiente, porém em atmosfera de nitrogênio, condição similar aos processos industriais.

### 3.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.3.1 Procedimentos experimentais de redução de monômero residual utilizando-se técnicas convencionais

Com a solução polimérica (PVP K90) lote 200512112 descrito na seção 3.1, e com o equipamento descrito na seção 3.2, foram realizados seis experimentos para a redução de monômero residual utilizando técnicas convencionais, que como se pode observar na Tabela 3.1, apresenta valor inicial de 0,128%.

Cada experimento consistiu no carregamento do reator com 0,8 kg de solução aquosa de PVP K90 a 20%, quando então se iniciou a agitação e o aquecimento do meio reacional. As técnicas convencionais utilizadas nesta etapa foram: elevação da temperatura, elevação da temperatura combinada com a adição de iniciadores e elevação da temperatura combinada com a redução de pH do meio polimérico. Segundo Nuber *et al.* (1989), pode-se utilizar como iniciadores peróxidos orgânicos com tempo de meia vida e classes variadas como peresters, peroxidicarbonatos e hidroperóxidos. Outra classe importante que pode ser utilizada é a dos azoiniciadores. Para o caso da redução de pH do meio polimérico podem-se utilizar ácidos orgânicos e

inorgânicos em determinadas condições de processo como tempo de pós-polimerização, temperatura e faixa de pH (KURIYAMA e INUI, 2003).

Para o caso do iniciador utilizou-se um perester com  $t_{1/2}$  de 60 minutos a uma temperatura de 75°C. Valores sugeridos estão compreendidos entre valores de 0,005 e 5%, mais preferencialmente entre 0,25 e 0,75%, baseados na massa de polímero ativo. Já para o caso dos procedimentos em que foram realizadas reduções de pH do meio polimérico utilizou-se uma solução de ácido sulfúrico a 20%. Para este caso concentrações de solução ácida sugeridas estão situadas entre 0,01 e 0,5% baseados na massa de solução polimérica, faixa na qual se espera obter, para a solução polimérica, valores de pH inferiores a 4 e onde a hidrólise do monômero ocorre de maneira mais efetiva (TSENG *et al.*, 1993). Todos os procedimentos desta etapa foram realizados durante o estágio final da polimerização, comumente conhecido como pós-polimerização, visando à minimização de interferências nas propriedades físico-químicas do polímero, principalmente alterações significativas nos valores de massa molar. Em todos os experimentos a frequência de agitação permaneceu constante no valor de 400 rpm. Após o término de cada experimento o reator era devidamente limpo antes do início de um novo procedimento. Na Tabela 3.2 é apresentada a relação dos experimentos realizados nesta etapa.

Tabela 3.2 - Relação dos experimentos de redução de pirrolidona vinílica residual utilizando-se técnicas convencionais.

Experimento	Pós-polimerização			
	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Perester (%) <sup>28</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [20%] (%) <sup>29</sup>
1	60	90,0	-	-
2	120	90,0	-	-
3	60	90,0	0,75	-
4	120	90,0	0,75	-
5	60	90,0	-	0,01 - 0,5
6	120	90,0	-	0,01 - 0,5

<sup>28</sup> Baseado na concentração mássica de poli(pirrolidona vinílica).

<sup>29</sup> Baseado na concentração mássica de poli(pirrolidona vinílica).

### 3.3.2 Procedimentos experimentais de redução de monômero residual utilizando-se radiação UV-C

Com a solução polimérica (PVP K90) lote 200409060 descrito na seção 3.1, e com o equipamento descrito na seção 3.2, foram realizados os experimentos para a redução de monômero residual que, como se pode observar na Tabela 3.1, apresenta valor inicial de 0,037%.

Cada experimento consistiu no carregamento do reator com 0,8 kg de solução de PVP K90, quando então se iniciou a agitação e o aquecimento do meio reacional. Em todos os casos, o acionamento da lâmpada responsável pela irradiação e o conseqüente início das tomadas de tempo, ocorreram imediatamente após atingir-se a temperatura especificada de respectivamente (30°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C e 90°C). Nos tempos determinados de 60, 180, 300, e 600 min, após o início da tomada de tempo, amostras de 30g foram retiradas para análises cromatográficas. Em termos de facilidade operacional, os experimentos foram divididos em dois grupos de 20 experimentos. O primeiro grupo de experimentos foi realizado utilizando-se uma lâmpada com potência de radiação UV-C igual a 0,7W. Com esta variável fixada, realizaram-se 20 experimentos, onde para cada temperatura variou-se o tempo de irradiação sofrido pela amostra. Já, para a variável tempo de exposição, foram utilizados valores máximos de 300 minutos, principalmente pensando-se em questões de ordem econômica, como as de *scale-up*. Entretanto, com o objetivo de se observar a dependência da concentração de monômero residual para elevados tempos de exposição, quatro experimentos foram realizados utilizando-se tempos de exposição de 600 min. Para o segundo grupo de experimentos, utilizou-se uma lâmpada com potência de radiação UV-C igual a 1,5W. Também neste caso, com base nos mesmos argumentos válidos para a lâmpada com potência de 0,7W, as variáveis temperatura e tempo de exposição, permaneceram com as mesmas características. Em todos os experimentos a frequência de agitação permaneceu constante no valor de 400 rpm. Após o término de cada ensaio, o reator era devidamente limpo antes do início de um novo procedimento. Na Tabela 3.3 é apresentada a relação dos experimentos realizados nesta etapa.

Tabela 3.3 - Relação dos experimentos para redução de pirrolidona vinílica residual utilizando-se radiação UV-C.

Experimento	Tempo de exposição (min)	Potência (W)	Temperatura (°C)
1	60	0,7	30
2	180	0,7	30
3	300	0,7	30
4	600	0,7	30
5	60	0,7	50
6	180	0,7	50
7	300	0,7	50
8	60	0,7	60
9	180	0,7	60
10	300	0,7	60
11	60	0,7	70
12	180	0,7	70
13	300	0,7	70
14	60	0,7	80
15	180	0,7	80
16	300	0,7	80
17	60	0,7	90
18	180	0,7	90
19	300	0,7	90
20	600	0,7	90
21	60	1,5	30
22	180	1,5	30
23	300	1,5	30
24	600	1,5	30
25	60	1,5	50
26	180	1,5	50
27	300	1,5	50
28	60	1,5	60

Tabela 3.3 - Continuação.

29	180	1,5	60
30	300	1,5	60
31	60	1,5	70
32	180	1,5	70
33	300	1,5	70
34	60	1,5	80
35	180	1,5	80
36	300	1,5	80.
37	60	1,5	90
38	180	1,5	90
39	300	1,5	90
40	600	1,5	90

### 3.3.3 Procedimentos experimentais de redução de monômero residual utilizando-se *stripping* com vapor

Com a solução polimérica (PVP K90) lote 200512112 descrito na seção 3.1, e com o equipamento descrito na seção 3.2, adaptado com a mangueira de teflon em substituição ao sistema modular tubo de quartzo/lâmpada UV-C, foram realizados os experimentos para a redução de monômero residual que, como se pode observar na Tabela 3.1, apresenta valor inicial de 0,128%.

Cada experimento consistiu no carregamento do reator com 0,8 kg de solução de PVP K90, quando então se iniciou a agitação e o aquecimento do meio reacional. Em todos os casos, o início da redução de monômero residual através de *stripping* com vapor e o conseqüente início das tomadas de tempo, ocorreram imediatamente após atingir-se a temperatura especificada de 93°C, condição próxima à de regime permanente de operação. Os experimentos foram realizados com vazões mássicas de vapor de respectivamente 0,01; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07 e 0,08 kg/min. Já a pressão do vapor variou entre valores de 3,5 e 4,0 kgf/cm<sup>2</sup>. Para cada vazão de vapor fixada amostras de 30,0 g eram retiradas nos tempos determinados de 15, 30, 45, 60, 90 e

120 minutos. Em todos os experimentos a frequência de agitação permaneceu constante no valor de 400 rpm. Na Tabela 3.4 é apresentada a relação dos experimentos realizados nesta etapa.

Tabela 3.4 - Relação dos experimentos de redução de pirrolidona vinílica residual utilizando-se *stripping* com vapor.

Experimento	Tempo de <i>stripping</i> (min)	Vazão mássica vapor (kg/min)
1	15	0,01
2	30	0,01
3	45	0,01
4	60	0,01
5	90	0,01
6	120	0,01
7	15	0,04
8	30	0,04
9	45	0,04
10	60	0,04
11	90	0,04
12	120	0,04
13	15	0,05
14	30	0,05
15	45	0,05
16	60	0,05
17	90	0,05
18	120	0,05
19	15	0,06
20	30	0,06
21	45	0,06
22	60	0,06
23	90	0,06
24	120	0,06



Tabela 3.4 - Continuação.

25	15	0,07
26	30	0,07
27	45	0,07
28	60	0,07
29	90	0,07
30	120	0,07
31	15	0,08
32	30	0,08
33	45	0,08
34	60	0,08
35	90	0,08
36	120	0,08

### 3.4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS COMPLEMENTARES - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.4.1 Cromatografia em fase gasosa

A avaliação quantitativa de monômero residual na solução polimérica foi realizada utilizando-se a técnica de cromatografia em fase gasosa. Um cromatógrafo a gás (Thermo Quest/CE Instruments, Trace GC 2000 Series, USA) acoplado a uma coluna empacotada (Analítica, carbowax 20M, 3m x 1/8", 1,0 µm espessura de filme) foi utilizado. As temperaturas do forno, injetor e detector de ionização de chama (FID), foram de respectivamente 160, 240 e 250°C. Para combustão utilizou-se uma mistura de H<sub>2</sub> e ar sintético, ao passo que N<sub>2</sub>, todos fornecidos pela empresa (White Martins), a uma vazão constante de 40 mL/min, foi utilizado como gás de arraste. O volume de amostra injetado em cada análise foi de 0,3 µL de uma solução previamente preparada por meio da diluição de 1,0 g de polímero, pesado em balança analítica com precisão de ± 0,001g (Oertling, R41, London) e seco em estufa (Ética - equipamentos Científicos S.A., 0 - 300°C, Brasil) a temperatura constante de 60°C. Após o resfriamento, em

dessecador apropriado, as amostras foram avolumadas para 100mL em álcool etílico (PA). Todas as soluções foram dissolvidas em sistema de agitação indutivo (WTW, Oxitop IS6, GmbH) e mantidas por um período de 2 horas em estufa micro-processada (Quimis, Q315M13/23, Brasil). Uma curva de calibração com concentrações de 10 a 2000 ppm, foi preparada a partir da diluição das respectivas concentrações de pirrolidona vinílica em álcool etílico (PA). Na Figura 3.4 está apresentada a curva de calibração de pirrolidona vinílica utilizada.

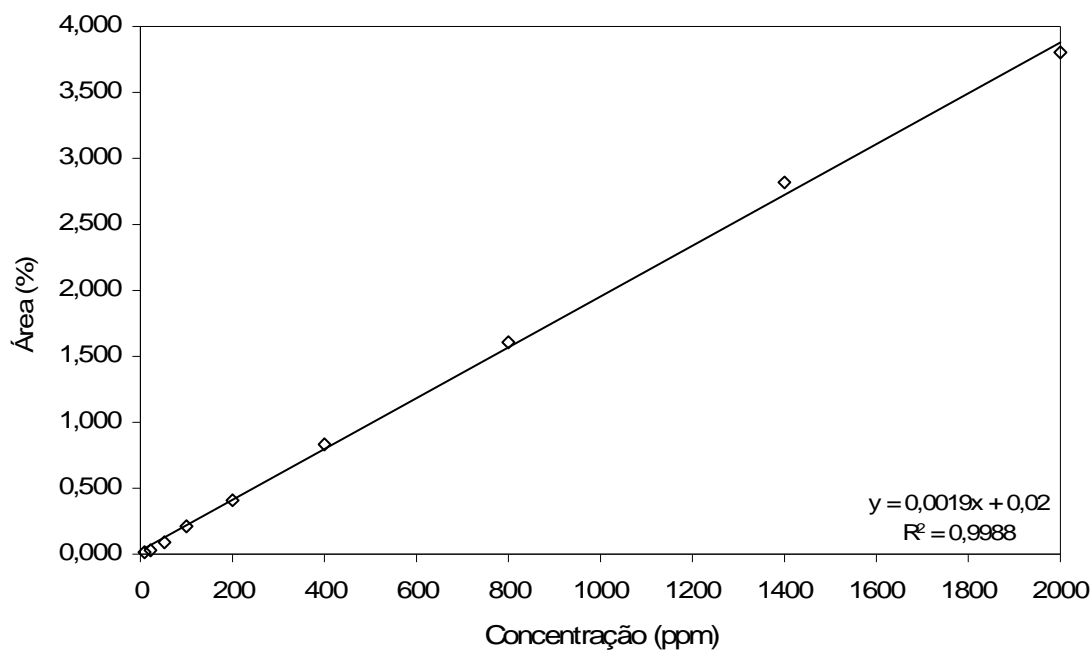
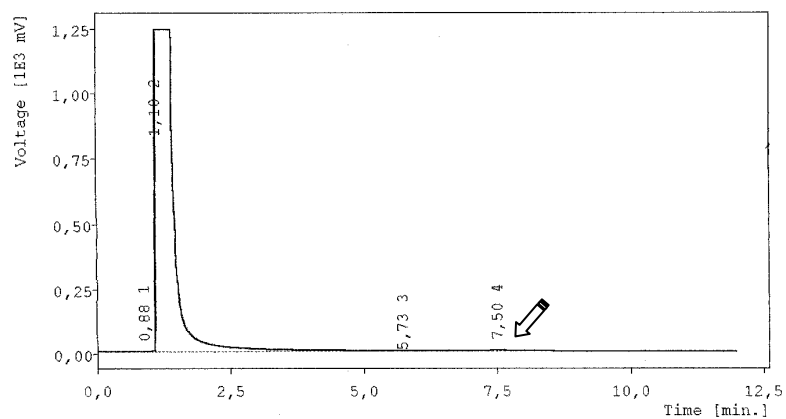


Figura 3.4 - Curva de calibração utilizada para determinação das concentrações de pirrolidona vinílica residual.

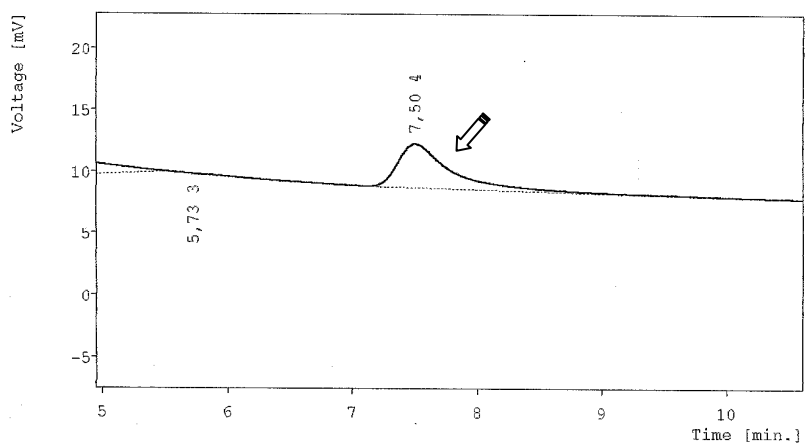
Na Figura 3.5a é apresentado um cromatograma típico gerado durante a análise cromatográfica. Neste cromatograma o tempo de retenção 7,503 min refere-se à área do pico de pirrolidona vinílica. Na figura 3.5b, para melhor visualização, o pico de pirrolidona vinílica é apresentado de forma ampliada.



Result Table - Calculation Method Uncal

Peak No.	Reten. time	Area [mV.s]	Height [mV]	W05 [min.]	Area [%]	Height [%]
1	0,877	2,3303	0,026	0,050	0,008	0,002
2	1,100	30532,4683	1241,714	0,350	99,651	99,717
3	5,730	0,5517	0,004	0,010	0,002	0,000
4	7,503	104,1055	3,499	0,387	0,339	0,281
-	Total	30639,4558	1245,243			

(a)



(b)

Figura 3.5 - (a) Cromatograma típico gerado durante os ensaios de determinação de pirrolidona vinílica residual em poli(pirrolidona vinílica); (b) Pico de pirrolidona vinílica ampliado.

### 3.4.2 Viscosimetria - Massa molar média viscosimétrica

A possibilidade de fazer uso da viscosidade de soluções poliméricas para determinação de peso molecular tem sido reconhecida desde os primeiros trabalhos de Staudinger na década de 1930 (BILLMEYER, 1984). Para cadeias lineares, a viscosidade da solução pode ser empiricamente relacionada com o peso molecular. A simplicidade da medição e a extensa faixa de aplicação das correlações fazem desta técnica uma valiosa ferramenta de caracterização de polímeros (GONÇALVES, 2003).

Como passo inicial, é necessário determinar a concentração da solução mãe do polímero que se pretende determinar o peso molecular. Isso se faz necessário porque soluções muito concentradas introduzem um erro experimental muito grande na técnica. Lucas *et al.* (2001)<sup>30</sup> *apud* Cancelier (2004) afirmam que o tempo de escoamento da solução mais concentrada (solução mãe) deve ser no máximo 1,8 vezes o tempo de escoamento do solvente puro.

O equipamento utilizado para a medida de viscosidade das soluções diluídas foi um viscosímetro capilar Ubbelohde nº 1 (diâmetro do capilar 0,58mm), esquematizado na Figura 3.6, conforme Billmeyer (1984). As medidas foram realizadas com o referido viscosímetro imerso em um banho com temperatura controlada em  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

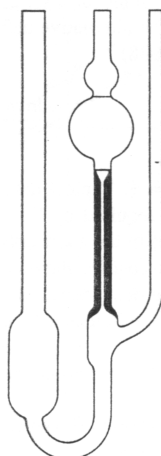


Figura 3.6 - Viscosímetro Ubbelohde.

Fonte: Billmeyer (1984).

<sup>30</sup> Lucas, E. F., Soares, B. G., Monteiro, E. E. C., Caracterização de polímeros, E-papers, 2001.

Os cálculos de massa molar média viscosimétrica obtidos a partir das respectivas viscosidades relativas e intrínsecas utilizados neste trabalho foram realizados de acordo com os procedimentos apresentados por Bühler (2001). Na Tabela 3.5, a partir das Equações 3.1 a 3.6, estão apresentadas as relações que levam ao cálculo da massa molar média viscosimétrica ( $\overline{M}_v$ ) para poli(pirrolidona vinílica). Nas referidas equações,  $\eta_{rel}$  e  $[\eta]$  representam respectivamente a viscosidade relativa e intrínseca e  $z$  representa a viscosidade relativa da solução na concentração  $c$ . O tempo de escoamento, tanto do solvente quanto da solução, foi considerado como sendo a média dos tempos de três medidas consecutivas. O erro associado ao cálculo do valor  $K$  foi de 5%. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

Tabela 3.5 - Seqüência de passos para o cálculo da massa molar média viscosimétrica  $\overline{M}_v$ .

$$\eta_{rel} = \frac{\text{Tempo de escoamento da solução}}{\text{Tempo de escoamento do solvente}} \quad (3.1)$$

$$\log z = \frac{75k^2}{1 + 1,5k.c} + k.c \quad (3.2)$$

$$\text{Valor } k = \frac{\sqrt{300.c.\log z + (c + 1,5.c.\log z)^2} + 1,5.c.\log z - c}{0,15.c + 0,003c^2} \quad (3.3)$$

$$[\eta] = \frac{\eta_{rel} - 1}{c + 0,28.c.(\eta_{rel} - 1)} \quad (3.4)$$

$$\overline{M}_v = 22,22 (k + 0,075k^2)^{1,65} \quad (3.5)$$

$$\overline{M}_v = 8,04.10^5 . [\eta]^{1,82} \quad (3.6)$$

Fonte: Adaptado de Bühler (2001).

### 3.4.3 Caracterização relativa à geração de reticulamento

Uma preocupação na realização dos trabalhos de redução de monômero residual, nesta etapa, foi a manutenção da estrutura linear do polímero originalmente utilizado, isto é, não desejou-se a obtenção de reticulamento no polímero irradiado, quer seja a obtenção de poli(pirrolidona vinílica) insolúvel, comumente conhecido como

crospovidone, PVP insolúvel, PVP *crosslinked* e polivinilpolipirrolidona (PVPP) (BÜHLER, 2001).

Uma das principais e mais freqüentes técnicas aplicadas para esta situação (determinação de reticulamento) é a espectroscopia na região do infravermelho. Baseada no princípio de vibrações específicas para cada molécula, a absorção da radiação ocorre apenas para determinados valores da energia, característicos para cada molécula. Assim, a partir da comparação dos valores de energia da radiação infravermelha para os quais há absorção, é possível identificar as moléculas ou os tipos de moléculas presentes nas amostras. Visto esta técnica apresentar o mesmo espectro de infravermelho para poli(pirrolidona vinílica) e para poli(pirrolidona vinílica) insolúvel (BÜHLER, 2001), como pode ser observado nas Figuras 3.7 e 3.8, optou-se por outras técnicas na caracterização do polímero relativamente à formação de reticulamento, à saber: termogravimetria (TGA) e extração *soxhlet*.

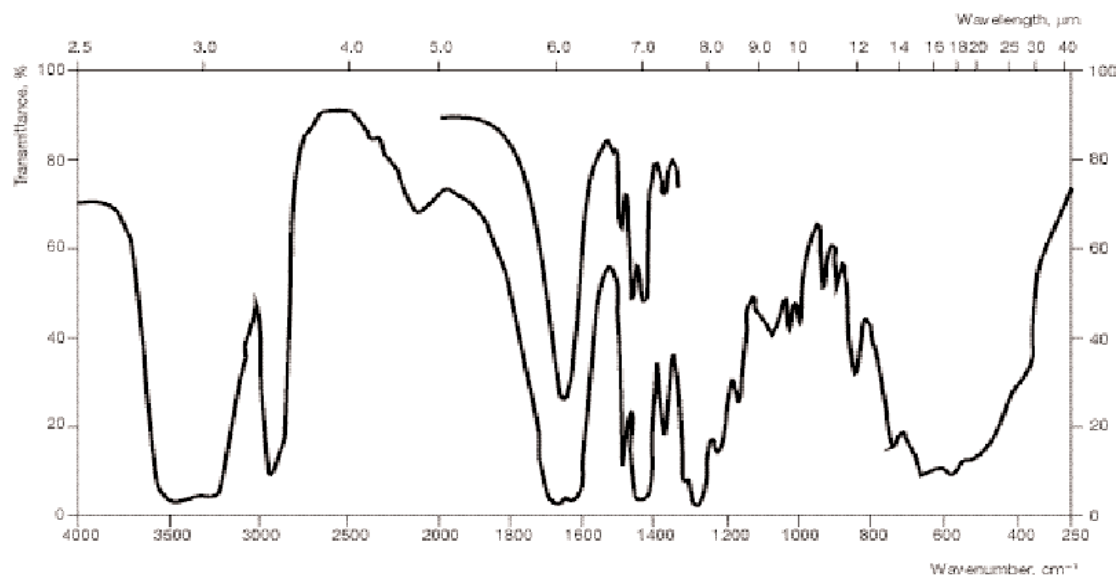


Figura 3.7 - Espectro de infravermelho para poli(pirrolidona vinílica) linear.

Fonte: Bühler (2001).

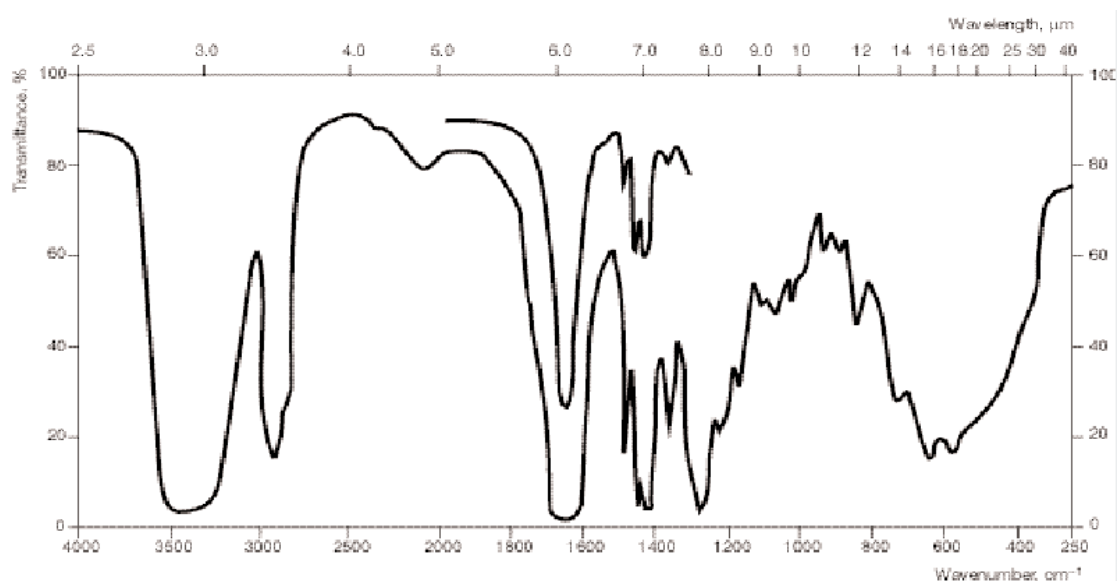


Figura 3.8 - Espectro de infravermelho para poli(pirrolidona vinílica) insolúvel.

Fonte: Bühler (2001).

Alternativamente podem-se utilizar as metodologias descritas em Bühler (2001); Can (2005); Miranda *et al.* (1999) e Lopérgolo *et al.* (2003).

#### 3.4.3.1 Termogravimetria (TGA)

Nas análises termogravimétricas uma balança de alta precisão é utilizada para identificar as mudanças de massa de uma amostra em função do aumento da temperatura. Tais mudanças podem estar relacionadas com uma série de transformações da amostra como fenômenos de decomposição, desidratação, descarboxilação, oxidação, cinética de reações. Aplicações típicas relacionadas aos materiais poliméricos são a definição de temperaturas de decomposição e a estabilidade térmica, de graus de cura de polímeros de condensação, composição e seqüência das cadeias de copolímeros, determinação de cargas e outros materiais incorporados em matrizes poliméricas (GONÇALVES, 2003).

Todas as análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Termogravimetria do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, utilizando-se um analisador termogravimétrico (Shimadzu, TGA-50/célula de

platina, Japan), com uma taxa de aquecimento de 10°C/min no intervalo de temperatura, com variação de 25°C a 600°C e em atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 50 mL/min.

### 3.4.3.2 Extração Soxhlet

Ainda com o intuito de avaliar-se a geração de reticulamento, as amostras irradiadas foram submetidas a um processo de extração num extrator do tipo *soxhlet* de acordo com os procedimentos apresentados por Lopérgolo *et al.* (2003) e Miranda *et al.* (1999). As Equações (3.7) e (3.8) foram utilizadas para realizar esta quantificação

$$s(\%) = \left( \frac{w_g - w_o}{w_o} \right) 100 \quad (3.7)$$

$$g(\%) = 100 - s(\%) \quad (3.8)$$

onde  $s(\%)$  representa o percentual em massa de PVP solúvel,  $w_g$  representa a massa de PVP antes da irradiação,  $w_o$  é a massa seca de PVP reticulado e  $g(\%)$  representa o percentual em massa de PVP reticulado.

Neste capítulo foram descritos os procedimentos experimentais realizados, bem como as técnicas de caracterização utilizadas. No próximo capítulo são apresentados e comentados os resultados dos procedimentos experimentais alcançados com as técnicas propostas nesta seção.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são expostos e discutidos os resultados experimentais obtidos durante o desenvolvimento dos trabalhos. Na seção 4.1 são apresentados os resultados relativos à redução de monômero residual obtidos a partir da aplicação de técnicas convencionais. Na seção 4.2 são apresentados os resultados relativos à redução de monômero residual empregando-se a técnica de radiação UV-C; também são apresentados os resultados obtidos a partir das análises termogravimétricas e extração *soxhlet* referentes à caracterização do polímero quanto à geração de reticulamento. Na seção 4.3 são apresentados os resultados para redução de monômero residual, obtidos a partir do emprego da técnica de *stripping* com vapor. Na seção 4.4 é apresentado um comparativo entre técnicas, destacando os melhores resultados obtidos em termos de redução de monômero residual bem como principais vantagens e desvantagens de cada técnica. Uma análise econômica avaliando a agregação de valor ao polímero obtido pós-tratamento, utilizando-se *stripping* com vapor, é apresentada na seção 4.5 e finaliza a apresentação deste capítulo.

### 4.1 REDUÇÃO DE MONÔMERO RESIDUAL UTILIZANDO-SE TÉCNICAS CONVENCIONAIS

Os experimentos envolvendo a utilização de técnicas convencionais relativos à redução de monômero residual foram realizados na etapa denominada de pós-polymerização, visando a minimização de interferências durante o processo de polymerização principal, destacando-se preferencialmente o efeito sobre o peso molecular do polímero obtido. Estes experimentos consistiram, basicamente, na utilização de três técnicas comumente utilizadas: elevação da temperatura, elevação da temperatura combinada à adição de iniciadores e elevação da temperatura combinada a redução de pH do meio polimérico por meio de ácidos. Na Figura 4.1 é apresentada a dependência da redução de pirrolidona vinílica residual com o tempo para as referidas técnicas.

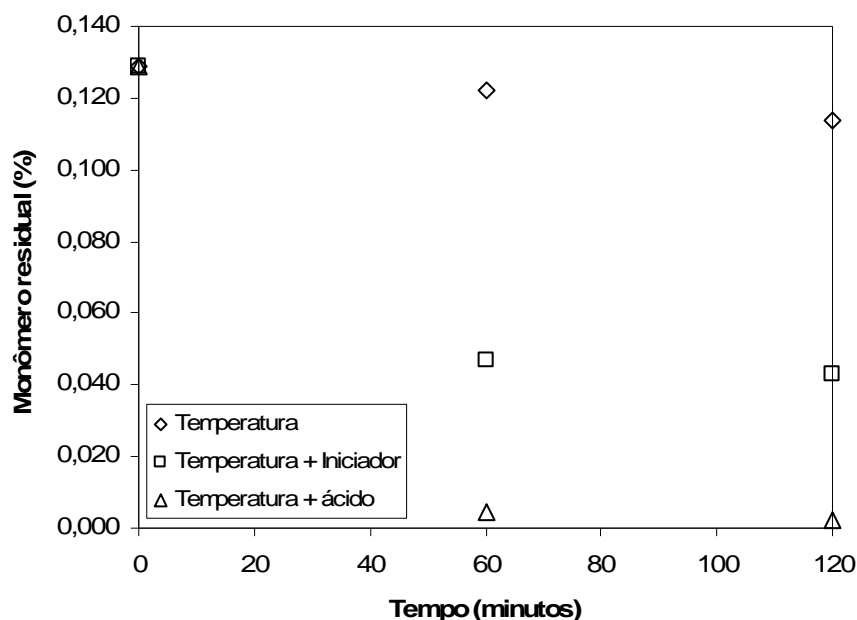


Figura 4.1 - Dependência da redução de pirrolidona vinílica residual com o tempo para técnicas convencionais: temperatura, temperatura combinado com a adição de iniciador e temperatura combinado com a redução de pH.

Observando-se a Figura 4.1 pode-se notar que os valores mais expressivos em termos de redução de monômero residual foram obtidos para a técnica que utiliza combinadamente elevação da temperatura e redução de pH do meio polimérico. Para este caso, com tempos de pós-polimerização de 60 e 120 min, foram encontrados valores de, respectivamente, 0,005 e 0,002% representando reduções no teor de pirrolidona vinílica de respectivamente 96,1 e 98,4%, valores próximos aos encontrados por Tseng *et al.* (1993). Neste caso, de acordo com Chin (1979), dois eventos ocorrem paralelamente: conversão devido à elevação da temperatura e hidrólise do monômero residual em 2-pirrolidona e acetaldeído devido à redução de pH da solução polimérica. Já para o caso da elevação da temperatura combinada com a adição de iniciador observa-se, para os mesmos tempos de pós-polimerização, valores de monômero residual de 0,047 e 0,043% representando reduções de respectivamente 63,5 e 66,7% o que se aproxima dos valores obtidos por Straub *et al.* (1980). Neste caso, competem paralelamente elevação da temperatura e conversão de monômero residual graças a adição extra de iniciador. Os resultados menos expressivos, em termos de redução de pirrolidona vinílica residual, foram obtidos utilizando-se isoladamente a elevação de

temperatura do meio polimérico. Para este caso foram obtidos valores de monômero residual de 0,122 e 0,114%, representando reduções de, respectivamente, 5,4 e 11,6%. É possível que isto tenha ocorrido devido à presença de resíduo do iniciador utilizado no processo de polimerização.

Embora resultados expressivos em termos de redução de monômero residual tenham sido obtidos com a utilização das técnicas empregando-se ácidos e iniciadores, cabe ressaltar que esses procedimentos apresentam certas desvantagens ao polímero obtido, principalmente em termos de agregação de subprodutos de decomposição, como se observa para o caso dos iniciadores e ácidos não reagidos e das concentrações de 2-pirrolidona e acetaldeído gerados. Assim, apesar destes subprodutos geralmente apresentarem menores níveis de toxicidade relativamente ao monômero reduzido (caso do 2-pirrolidona), a presença destes pode restringir a aplicação do polímero.

Além disso, principalmente no caso do emprego de ácidos para redução de pH do meio polimérico, dependendo das condições finais de pH do sistema polimérico, requerer-se-á uma neutralização parcial deste em termos de enquadramento de especificação. Este procedimento gera subprodutos de neutralização que permanecem agregados à solução polimérica além, é claro, de pequenas concentrações do próprio agente neutralizante não consumido. Ainda segundo Kuriyama *et al.* (2003), no caso do emprego de hidróxidos inorgânicos observa-se a formação de cinzas durante o processo de secagem. Outro fator negativo na utilização de peróxidos orgânicos e ácidos é a descoloração gerada no polímero, decorrente do processo oxidativo, novamente limitando sua utilização em determinadas aplicações. Para o caso da utilização de peróxidos orgânicos pode-se observar ainda uma tendência à formação de reações de reticulação (HUNT, 1949).

## 4.2 REDUÇÃO DE MONÔMERO RESIDUAL UTILIZANDO-SE RADIAÇÃO UV-C

Experimentos para redução de pirrolidona vinílica residual utilizando radiação UV-C foram realizados pela variação de três parâmetros: potência de radiação, temperatura e tempo de exposição à irradiação. Para cada potência de radiação utilizada, diferentes temperaturas e tempos de exposição foram aplicados. Nas Figuras 4.2 e 4.3 são apresentados os valores de monômero residual obtidos com o emprego de diferentes parâmetros. Para as temperaturas de 30°C e 90°C o tempo de exposição foi extrapolado com o objetivo de se verificar isoladamente a influência da elevação da temperatura associada à radiação na redução dos teores de monômero residual. Os valores de monômero residual apresentados foram calculados de acordo com os procedimentos apresentados na seção 3.4.1.

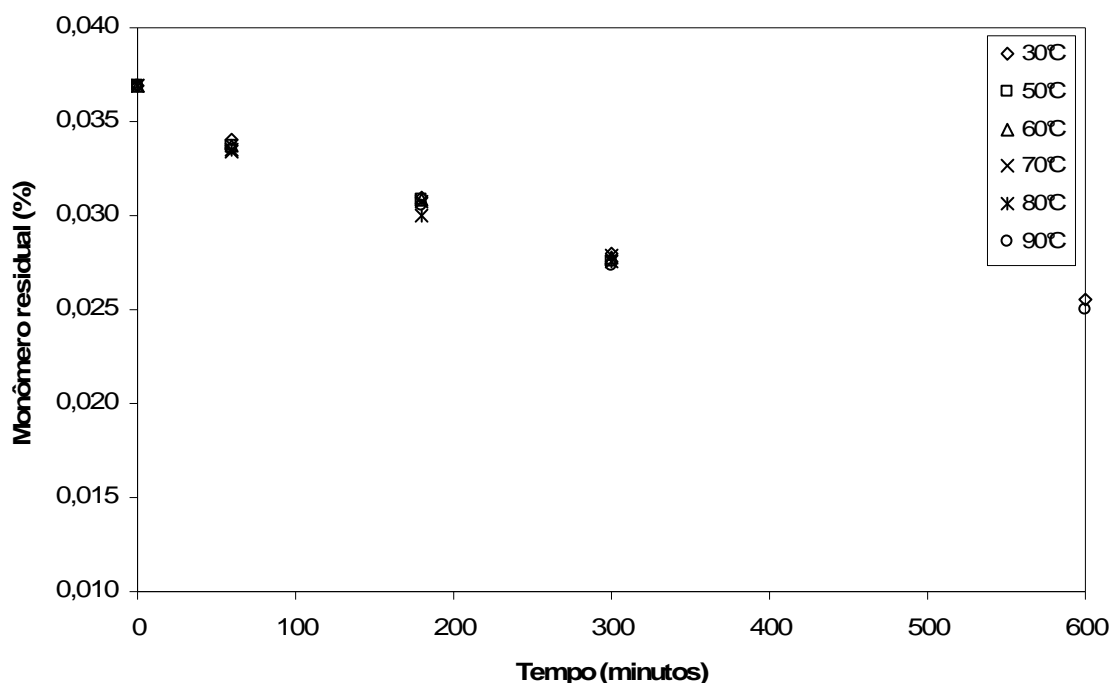


Figura 4.2 - Dependência da redução de pirrolidona vinílica residual com o tempo para diferentes temperaturas. Potência de radiação UV-C igual a 0,7 W.

Analisando-se a Figura 4.2 (radiação utilizada de 0,7 W) observa-se que, para tempos de exposição de 600 min e temperaturas de 30 e 90°C, foram obtidos valores de monômero residual de 0,026 e 0,025%, representando reduções de, respectivamente, 29,7 e 32,4%.

Para o caso em que a potência de radiação utilizada foi de 1,5 W (Fig. 4.3), observam-se para tempos de exposição de 600 min e temperaturas de 30 e 90°C, valores de monômero residual de 0,017 e 0,014%, representando reduções de, respectivamente, 54,0 e 62,1%. Este fato indica que para uma mesma potência de radiação a redução de monômero residual praticamente independe da temperatura, mas sim do tempo de exposição à radiação. Também se observa que, para um mesmo tempo de exposição, maiores reduções nos percentuais de monômero residual foram obtidos para os casos em que maiores potências de radiação foram aplicadas.

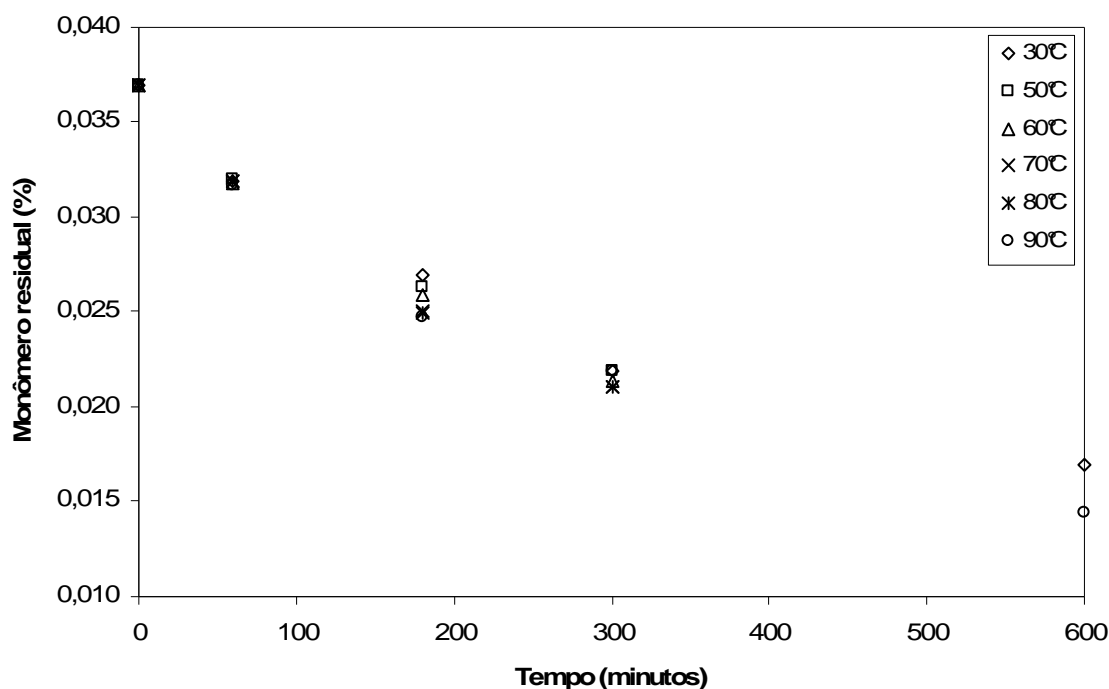


Figura 4.3 - Dependência da redução de pirrolidona vinílica residual com o tempo para diferentes temperaturas. Potência de radiação UV-C igual a 1,5 W.

Apesar de não haver a necessidade do emprego de agentes auxiliares na redução de monômero residual, implicando em conseqüente redução na geração de subprodutos, não se observam resultados expressivos em termos de redução de monômero residual, valores inferiores a 0,001%, relativamente à técnica convencional que emprega combinadamente elevação da temperatura e redução de pH da solução polimérica. Lembrando que qualitativamente teores de monômero apresentam maior caráter de toxicidade relativamente aos subprodutos gerados, esse fato acaba restringindo o emprego desta técnica. Além disso, para as condições mais severas (potência, temperatura e tempo de exposição de, respectivamente, 1,5 W, 90°C e 600 minutos), observa-se descoloramento da solução polimérica restringindo assim novamente sua utilização em aplicações mais nobres.

#### 4.2.1 Resultados relativos a reticulamento

##### 4.2.1.1 Análises termogravimétricas

Análises termogravimétricas foram realizadas em quatro amostras previamente selecionadas. Inicialmente, a amostra A (PVP não irradiado, lote 200409060) foi analisada com o objetivo de fixação de um padrão para amostra não reticulada (solúvel em água). A amostra B de crospovidone (Kollidon CL, Basf) foi analisada para utilizar-se como padrão de reticulamento (insolúvel em água). As terceira e quarta amostras utilizadas foram as de número 24 e 40 da matriz experimental apresentada na Tabela 3.3, subseção 3.3.2 do capítulo 3. No termograma da Figura 4.4 é apresentada a dependência da perda de massa percentual em função da temperatura para as referidas amostras.

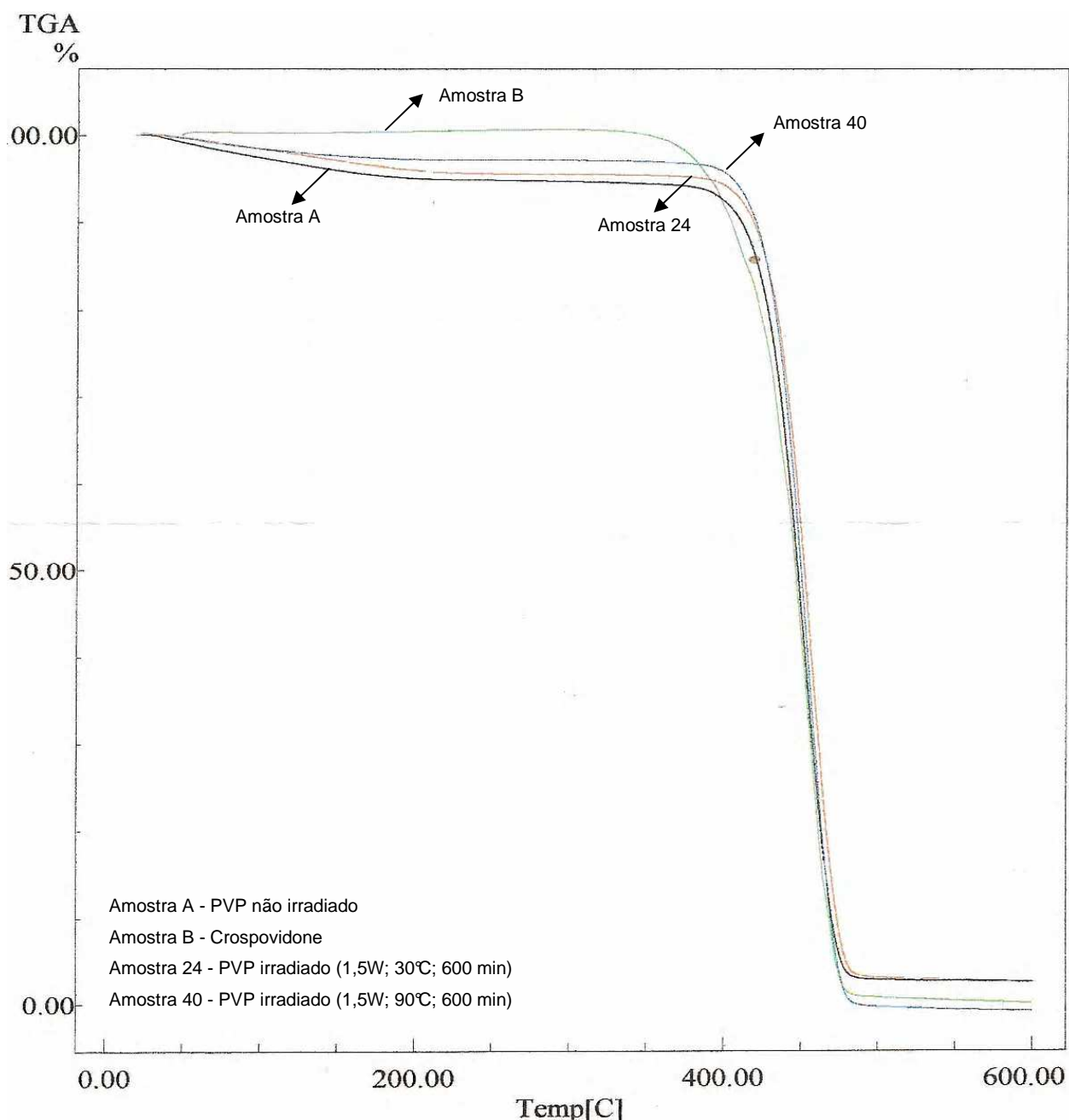


Figura 4.4-Termograma apresentando a dependência da perda de massa em função da temperatura para as amostras de poli(pirrolidona vinílica) e crospovidone.

Como se observa no termograma da Figura 4.4 as amostras de poli(pirrolidona vinílica) não irradiado (amostra A), irradiado (amostras 24 e 40) e crospovidone (amostra B), apresentaram estabilidade térmica até aproximadamente 400°C. Neste intervalo (20 - 400°C), observa-se que as maiores perdas de massa ocorreram para a amostra não irradiada, seguida das amostras irradiadas e pela amostra de

crospovidone (amostra B). Como a temperatura de degradação ( $T_d$ ) para poli(pirrolidona vinílica) é de 445,9°C (CAN, 2005), pode-se deduzir que a redução de massa inicial verificada para as amostras A, 24 e 40, ocorre em função da eliminação de grupos voláteis, provavelmente água, implicando em maior grau de higroscopicidade destas relativamente à amostra B. Nota-se também que as amostras irradiadas (amostras 24 e 40) perderam menor massa de água relativamente à amostra não irradiada.

#### 4.2.1.2 Análises referentes à extração *soxhlet*

Extrações de acordo com os procedimentos descritos na seção 3.4.3.2 foram realizadas respectivamente nas amostras irradiadas (amostras 24 e 40) da relação de experimentos da Tabela 3.3. Para ambos os experimentos realizados não foi detectada massa acumulada no filtro após o período de extração indicando que o polímero continua solúvel após procedimento de irradiação. Este fato nos permite dizer que caso tenha sido formada reticulação durante a irradiação, esta não é significativa, de tal modo que não pode ser identificada pela técnica de extração *soxhlet*, técnica padrão para determinação de teor de reticulação em polímeros.

### 4.3 REDUÇÃO DE MONÔMERO RESIDUAL UTILIZANDO-SE *STRIPPING* COM VAPOR

Experimentos para redução de pirrolidona vinílica residual utilizando *stripping* com vapor foram realizados pela variação de dois parâmetros: vazão de vapor e tempo de exposição. Para cada vazão de vapor utilizada amostras eram retiradas em diferentes tempos de *stripping*. Na Figura 4.5 são apresentados os valores de monômero residual obtidos com o emprego de diferentes parâmetros.



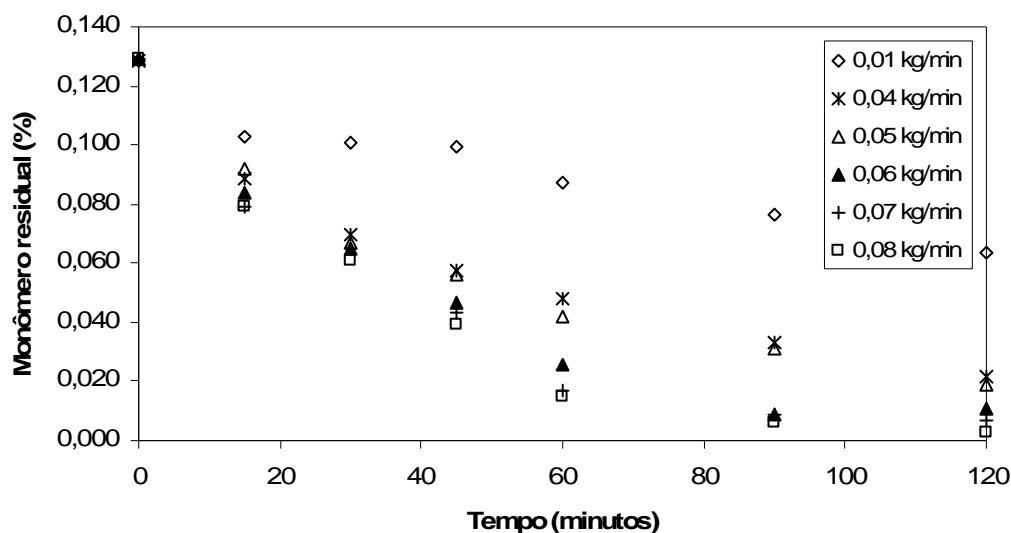


Figura 4.5 - Dependência da redução de monômero residual com o tempo para diferentes vazões de vapor.

Analisando-se a Figura 4.5 observa-se, para uma mesma vazão mássica de vapor, que reduções mais significativas dos teores de pirrolidona vinílica residual foram obtidas para as amostras com maiores tempos de *stripping*. Assim, para vazão de 0,01kg/min e tempos de *stripping* de 60 e 120 min, valores de 0,087 e 0,063% foram obtidos para monômero residual representando reduções de, respectivamente, 32,0 e 50,7%. Já, para uma vazão mássica de vapor de 0,04 kg/min e tempos de *stripping* de 60 e 120 min, valores de 0,047 e 0,022% foram obtidos para monômero residual, representando reduções de, respectivamente, 63,2 e 83,1%. No caso mais extremo dos experimentos com vazão mássica de vapor de 0,08 kg/min e tempos de *stripping* de 60 e 120 min, valores de 0,015 e 0,003% foram obtidos para monômero residual representando reduções de, respectivamente, 88,3 e 97,7%.

Em termos de massa molar, pode ser observado no gráfico da Figura 4.6, a relação entre a massa molar média viscosimétrica e o valor K, calculado a partir da Equação 3.5 da Tabela 3.5. Na Figura 4.7 é apresentada a variação dos valores de K com o tempo de *stripping* para várias vazões de vapor.

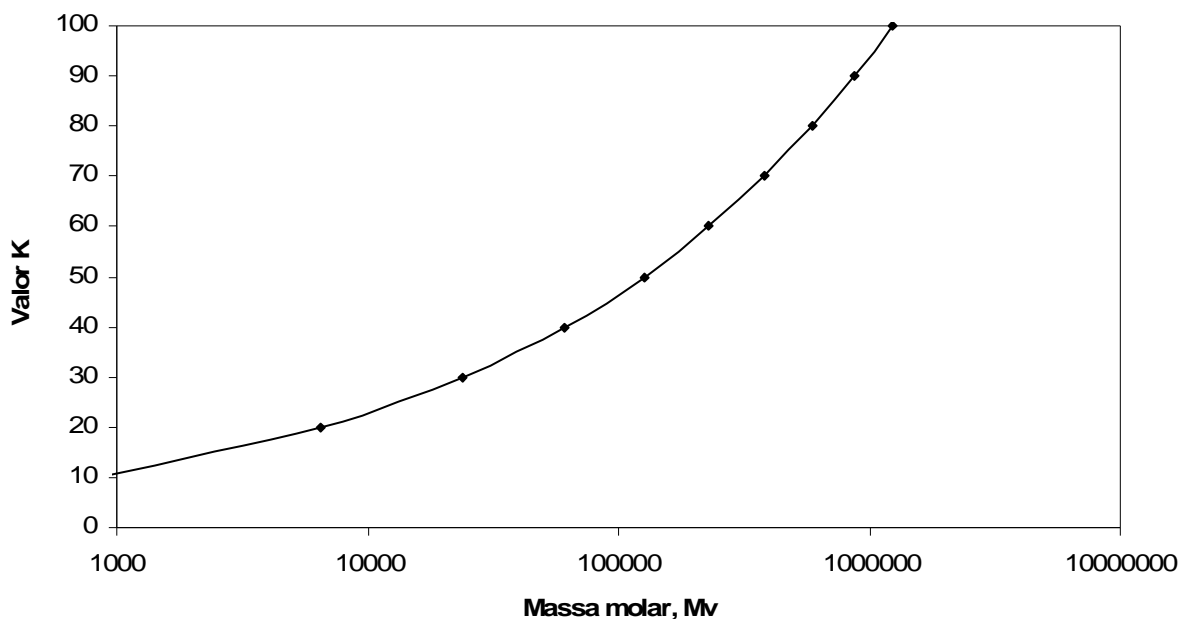


Figura 4.6 - Relação entre massa molar média viscosimétrica e valor K para poli(pirrolidona vinílica).

Fonte: Bühler (2001).

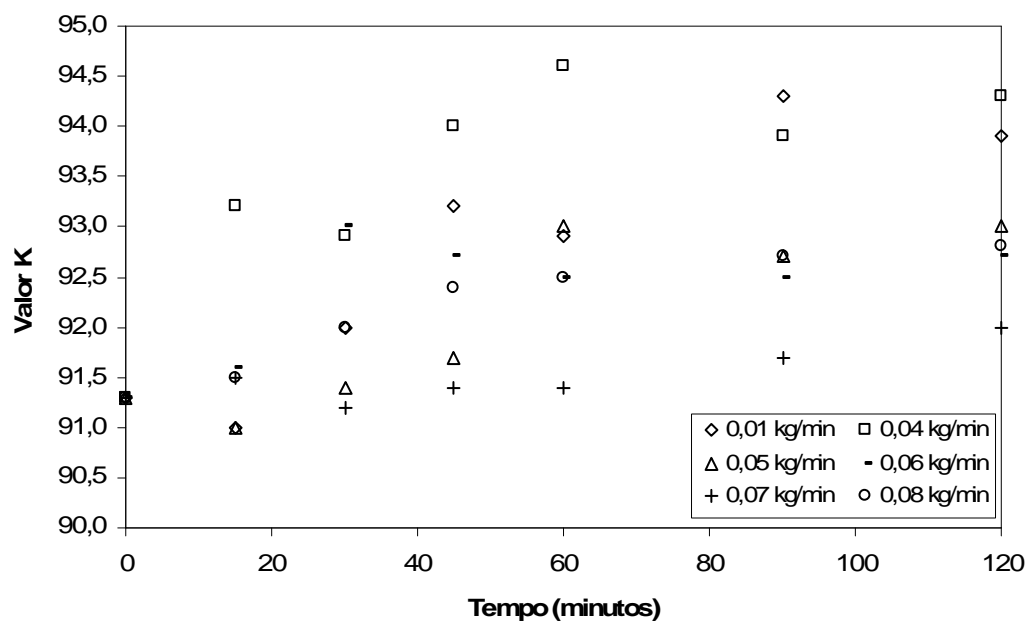


Figura 4.7 - Variação do valor K em função do tempo de *stripping* para vazões de vapor de 0,01; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07 e 0,08 kg/min.

Neste gráfico verifica-se uma tendência a elevação dos valores de K, com o tempo de *stripping* e com as vazões de vapor empregadas. Apesar das análises indicarem uma tendência de elevação entre massa molar e tempo de *stripping*, observa-se que todos os resultados obtidos apresentaram variações compreendidas dentro do erro experimental do método no valor de 5%. Isto significa que não pôde ser observada influência de nenhum desses fatores (vazão de vapor e tempo de *stripping*) sobre a massa molar do polímero obtido.

#### 4.4 ANÁLISE DE VIABILIDADE TÉCNICA - COMPARATIVO ENTRE TÉCNICAS

Na Figura 4.8 é apresentado um comparativo global relativo às reduções de monômero residual obtidas com as diferentes técnicas utilizadas neste trabalho.

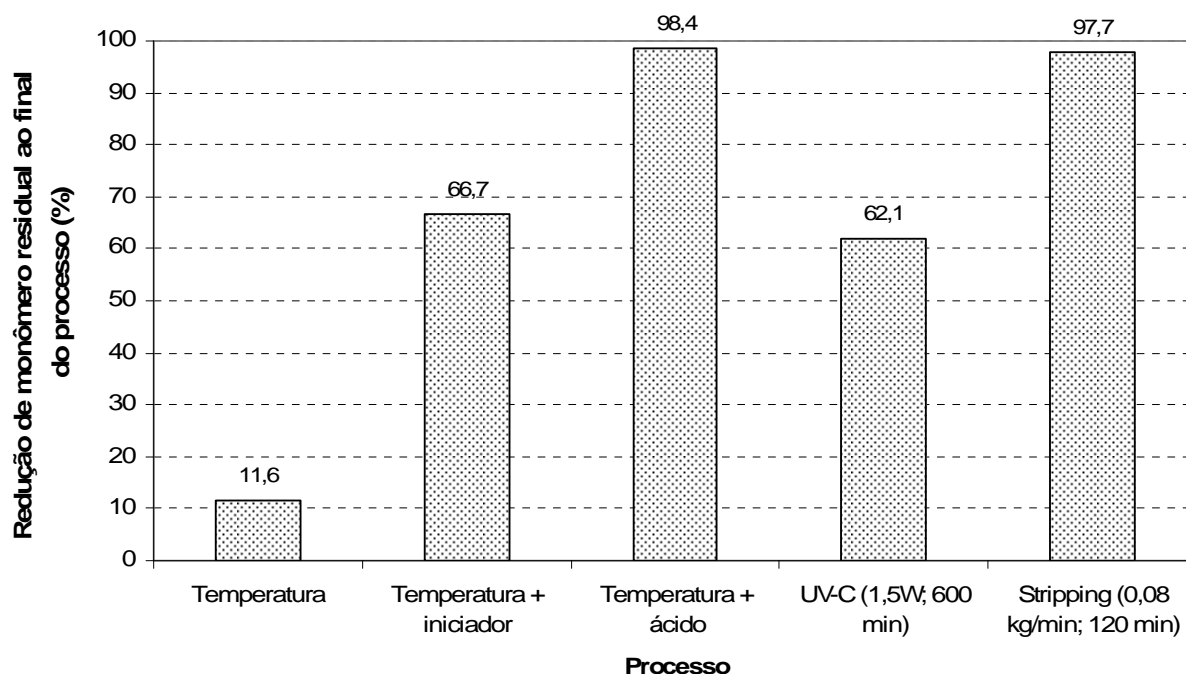


Figura 4.8 - Comparativo para redução de monômero residual entre técnicas convencionais (temperatura, temperatura+iniciador, temperatura+ácido), radiação UV-C e *stripping* com vapor.

Os melhores valores em termos de redução de monômero residual foram obtidos com a técnica convencional onde se utilizou combinadamente redução de pH do meio

polimérico e elevação da temperatura. Contudo, é importante salientar que a utilização dessa técnica apresenta o inconveniente da agregação de subprodutos, principalmente em função da hidrólise de pirrolidona vinílica em acetaldeído e 2-pirrolidona (CHIN, 1979; KROSCHWITZ, 1990; NUYKEN & BILLIG-PETERS, 1997), além, é claro, do próprio ácido utilizado.

Nos experimentos utilizando-se a técnica de *stripping* com vapor, para vazões de vapor e tempos de *stripping* de respectivamente 0,08 kg/min e 120 min, valores satisfatórios foram obtidos observando-se reduções de até 97,7% em termos de monômero residual (concentração de monômero residual no polímero igual a 0,003%). Outro fato importante observado para o procedimento de *stripping* é a não utilização de reagentes agressivos (como por exemplo ácidos e peróxidos) resultando daí a obtenção de um polímero com maior grau de purificação e conseqüentemente maior valor agregado.

Para o caso dos experimentos utilizando-se a técnica convencional combinando elevação de temperatura e adição de peróxido na pós-polimerização observam-se resultados satisfatórios verificando-se reduções em termos de monômero residual de até 66,7%. Cabe ressaltar que a aplicação desta técnica apresenta inconvenientes como agregação adicional de peróxido, que no caso de polímeros destinados a aplicações farmacêuticas, necessita especificação adequada (ver especificação para PVP grau farmacêutico, Tabela 2.10). Além disso, devido ao processo oxidativo resultante da aplicação desta técnica, pode ocorrer descoloramento do polímero, inviabilizando sua utilização em determinadas aplicações.

Relativamente à utilização de radiação UV-C, observa-se redução significativa nos teores de monômero residual somente para elevados tempos de exposição (600 minutos) comprometendo sua viabilidade em termos industriais. Esta situação pode ser visualizada na Figura 4.8, onde somente para condição experimental limite (tempos de exposição de 600 min e potência de radiação igual a 1,5W), reduções nos valores de monômero residual de 62,1% foram observadas. Além disso, a baixa redução verificada, relativamente à técnica de *stripping*, apresenta-se como condição menos

favorável, no sentido de que concentrações de pirrolidona vinílica geralmente tendem a apresentar maior toxicidade do que seus respectivos subprodutos.

Os experimentos realizados somente com elevação da temperatura na pós-polimerização apresentaram os resultados menos expressivos em termos de redução de monômero residual. Nestes experimentos, para tempos de pós-polimerização de 120 min e temperaturas de 90°C reduções de apenas 11,6% foram verificadas (concentração de monômero residual no polímero igual a 0,114%). Possivelmente esse fato somente ocorra devido à presença de iniciador residual na solução polimérica.

## 4.5 ANÁLISE DE PRÉ-VIABILIDADE ECONÔMICA DO PROCESSO DE REDUÇÃO DE MONÔMERO RESIDUAL UTILIZANDO-SE *STRIPPING* COM VAPOR

### 4.5.1 Unidade Básica

Em função dos resultados experimentais obtidos utilizando-se a técnica de *stripping* com vapor, as considerações econômicas realizadas foram baseadas exclusivamente nesta técnica. Fatores como utilização de reagente inerte, equipamentos relativamente simples (pensando-se em termos de *scale-up*) e consequentemente investimentos reduzidos também justificam essa decisão. Um esquema para o processo de redução de monômero residual utilizando-se *stripping* com vapor é apresentado na Figura 4.9.

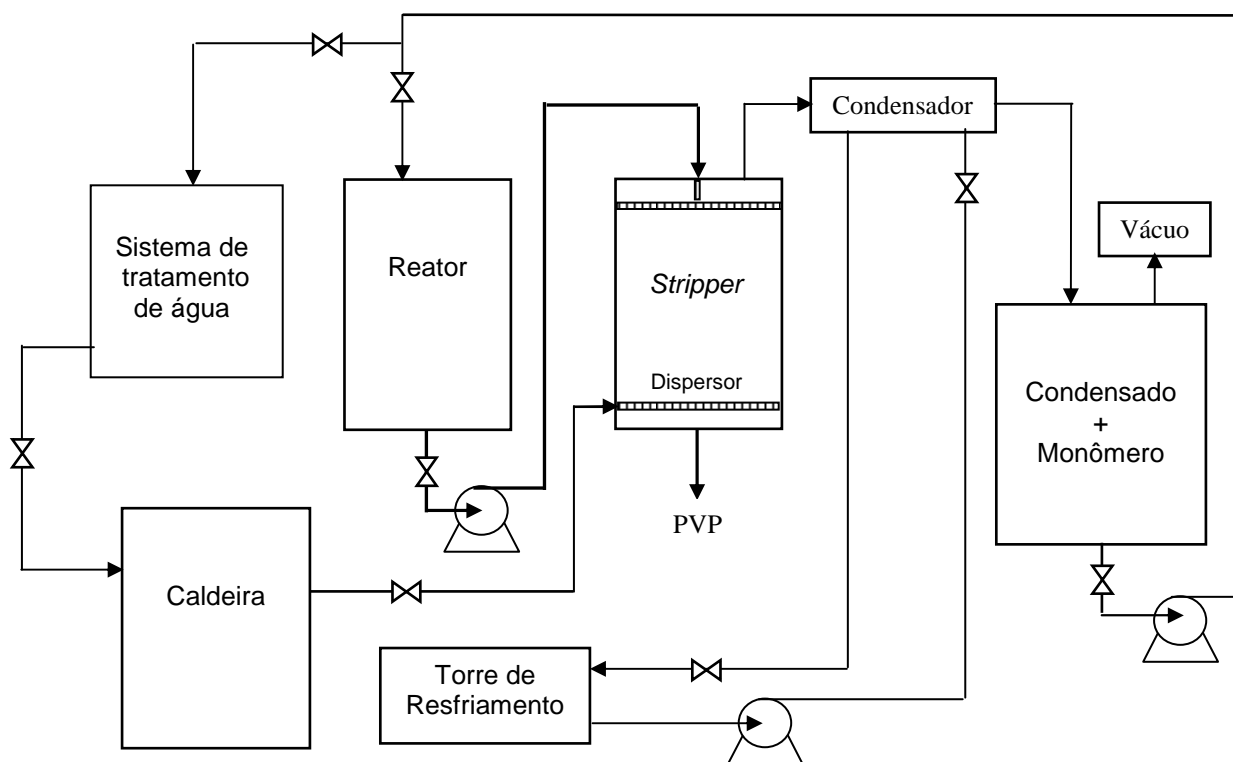


Figura 4.9 - Esquema de unidade para redução de monômero residual utilizando-se *stripping* com vapor.

A partir de uma caldeira, o vapor é direcionado à parte inferior do *stripper* onde através de um sistema de dispersão adequado é uniformemente distribuído e colocado em contato com a solução polimérica. Alternativamente, no momento da transferência da solução polimérica para o vaso de *stripper*, pode-se contactar o vapor em sentido contracorrente ao da solução polimérica. Pode-se otimizar esta troca utilizando-se na entrada do *stripper* um equipamento específico (*sparger*) destinado a elevar a área de troca da solução polimérica que entra no *stripper*. Durante a realização do procedimento de *stripping* o condensado (vapor + monômero residual) é direcionado ao vaso coletor para utilização nas próximas reações. Outra opção para o condensado seria seu tratamento com posterior retorno para geração de vapor. Visando-se trabalhar com temperaturas reduzidas e consequentemente otimização em termos energéticos todos os procedimentos anteriormente descritos poderiam ser realizados em condições de vácuo. Vale lembrar nesse caso que a concentração de monômero residual no polímero a ser tratado no *stripper* apresenta valores reduzidos, geralmente inferiores a 0,4%.

### 4.5.2 Análise econômica do projeto

As análises econômicas foram realizadas com o objetivo de mostrar a agregação de valor ao polímero obtido após tratamento. Tais análises consideraram as adaptações (investimentos em ativos) necessárias à planta assumindo-se as premissas apresentadas na Tabela 4.1. Uma planta de PVP grau técnico, com capacidade nominal de produção de 300 ton/ano (2000 kg de solução de PVP K90 a 20% por batelada), foi adaptada de modo a permitir a redução nas concentrações de monômero residual no polímero obtido a níveis aceitáveis em aplicações farmacêuticas, conforme Seção 4.5.1. Para esta capacidade de produção considerou-se um reator com volume útil de 2000 litros. O investimento em ativos considerados para esta adaptação foram um *stripper*, um condensador, um tanque coletor e um sistema de vácuo. Em termos de custo fixo considerou-se dois novos funcionários por turno para controle e operação da unidade de *stripper*. Em termos de custos variáveis admitiu-se somente àquele relativo ao vapor. Custos com energia elétrica utilizada na bomba de descarga do reator e na torre de resfriamento foram desconsiderados. Também não se considerou a utilização de vácuo durante a operação para efeito de similaridade aos experimentos realizados.

Tabela 4.1 - Premissas assumidas em análise de pré-viabilidade econômica para planta de PVP utilizando-se o processo de *stripping* com vapor.

- 
- Planta com capacidade nominal de **300 ton/ano** operando da seguinte forma: **25 % em 2008, 50% em 2009, 75% em 2010 e 100% em 2011**;
  - Vapor de baixa pressão ao custo de US\$ 10/ton (valor médio na indústria de refino e petroquímica nacional);
  - Investimento em ativos (*stripper*, condensador, tanque coletor e sistema de vácuo) para adaptação da planta existente no valor de R\$ 350 mil. Outros investimentos como registro do produto, marketing e P&D conforme apresentado nas tabelas 4.2 a 4.7;
  - 2 operadores adicionais por turno (4 turnos), 1 técnico laboratorista em horário administrativo;
  - Preços dos *grades* de pvp, técnico e farmacêutico, baseados nos dados publicados por Will *et al.* (2005);
  - Previsão de inflação e cotação para o dólar baseada no Plano Plurianual de Investimentos (PPA) 2008-2011 (G1 Economia, 2007).
-

As simulações abaixo foram realizadas assumindo-se ampliação de escala proporcional para planta com capacidade nominal de 300ton/ano e baseadas nos processos realizados em laboratório para vazões mássicas de vapor de 0,01; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07 e 0,08 kg/min. Os resultados dessas simulações estão apresentados, respectivamente, nas Tabelas 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7.



Tabela 4.2 - Análise de pré-viabilidade econômica para processo de *stripping* em planta de poli(pirrolidona vinílica) com capacidade nominal de 300 ton/ano relativo ao experimento utilizando-se **0,01kg/min.**

<b>I. HIPÓTESES ECONÔMICAS</b>					
<b>Ano</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>	
Cotação Dólar Americano x Real	1,98	2,06	2,11	2,18	
Inflação Anual (IPCA) (%)	4,00	4,50	4,50	4,50	
<b>II. PARÂMETROS</b>					
Volume de vendas (ton/ano)	<b>75</b>	<b>150</b>	<b>225</b>	<b>300</b>	
Preço unitário - PVP Grau Farmacêutico (US\$/kg)	29,00	29,00	29,00	29,00	
Preço unitário - PVP Grau Farmacêutico (R\$/kg)	57,42	59,74	61,19	63,22	
Custo variável unitário (R\$/kg)	0,12	0,12	0,13	0,14	
Preço unitário - PVP Grau Técnico (US\$/kg)	18,00	18,00	18,00	18,00	
Preço unitário - PVP Grau Técnico (R\$/kg)	35,64	37,08	37,98	39,24	
Custo fixo anual (R\$/ano)	336.000	351.120	366.920	383.432	
TMA (%)	15				
<b>III. DEMONSTRAÇÃO DE LUCROS E PERDAS</b>					
<b>Ano</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>
<b>Receita líquida</b>		4.307	8.961	13.768	18.966
<b>Custo direto total</b>		3.018	5.932	8.942	12.196
<b>A) Lucro bruto (R\$ mil)</b>		<b>1.289</b>	<b>3.029</b>	<b>4.826</b>	<b>6.770</b>
<b>B) Investimentos (R\$ mil)</b>					
Registros do Produto	300				
Marketing/P&D	300	250	250	200	200
Ativos	350				
Depreciação (10 anos)		35	35	35	35
<b>C) Lucro líquido antes do IR (R\$ mil)</b>	<b>-950</b>	<b>1.004</b>	<b>2.744</b>	<b>4.591</b>	<b>6.535</b>
Imposto de Renda (34%)	0	341	933	1.561	2.222
<b>D) Lucro líquido após o IR (R\$ mil)</b>	<b>-950</b>	<b>662</b>	<b>1.811</b>	<b>3.030</b>	<b>4.313</b>
Depreciação		35	35	35	35
<b>E) Fluxo de caixa líquido (R\$ mil)</b>	<b>-950</b>	<b>697</b>	<b>1.846</b>	<b>3.065</b>	<b>4.348</b>
<b>IV ANÁLISE DE RETORNO SOBRE O INVESTIMENTO</b>					
<b>a) TIR</b>	<b>141,6%</b>				
<b>b) Pay-back (anos)</b>	<b>1</b>				
<b>c) VPL (R\$ mil) (15% a.a.)</b>	<b>4.829</b>				

Tabela 4.3 - Análise de pré-viabilidade econômica para processo de *stripping* em planta de poli(pirrolidona vinílica) com capacidade nominal de 300 ton/ano relativo ao experimento utilizando-se **0,04kg/min.**

<b>I. HIPÓTESES ECONÔMICAS</b>					
<b>Ano</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>	
Cotação Dólar Americano x Real	1,98	2,06	2,11	2,18	
Inflação Anual (IPCA) (%)	4,00	4,50	4,50	4,50	
<b>II. PARÂMETROS</b>					
Volume de vendas (ton/ano)	<b>75</b>	<b>150</b>	<b>225</b>	<b>300</b>	
Preço unitário - PVP Grau Farmacêutico (US\$/kg)	29,00	29,00	29,00	29,00	
Preço unitário - PVP Grau Farmacêutico (R\$/kg)	57,42	59,74	61,19	63,22	
Custo variável unitário (R\$/kg)	0,48	0,50	0,52	0,54	
Preço unitário - PVP Grau Técnico (US\$/kg)	18,00	18,00	18,00	18,00	
Preço unitário - PVP Grau Técnico (R\$/kg)	35,64	37,08	37,98	39,24	
Custo fixo anual (R\$/ano)	336.000	351.120	366.920	383.432	
TMA (%)	15				
<b>III. DEMONSTRAÇÃO DE LUCROS E PERDAS</b>					
<b>Ano</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>
<b>Receita líquida</b>		4.307	8.961	13.768	18.966
<b>Custo direto total</b>		3.045	5.988	9.029	12.318
<b>A) Lucro bruto (R\$ mil)</b>		<b>1.262</b>	<b>2.973</b>	<b>4.739</b>	<b>6.648</b>
<b>B) Investimentos (R\$ mil)</b>					
Registros do Produto	300				
Marketing/P&D	300	250	250	200	200
Ativos	350				
Depreciação (10 anos)		35	35	35	35
<b>C) Lucro líquido antes do IR (R\$ mil)</b>	<b>-950</b>	<b>977</b>	<b>2.688</b>	<b>4.504</b>	<b>6.413</b>
Imposto de Renda (34%)	0	332	914	1.531	2.180
<b>D) Lucro líquido após o IR (R\$ mil)</b>	<b>-950</b>	<b>645</b>	<b>1.774</b>	<b>2.972</b>	<b>4.233</b>
Depreciação		35	35	35	35
<b>E) Fluxo de caixa líquido (R\$ mil)</b>	<b>-950</b>	<b>680</b>	<b>1.809</b>	<b>3.007</b>	<b>4.268</b>
<b>IV ANÁLISE DE RETORNO SOBRE O INVESTIMENTO</b>					
<b>a) TIR</b>	<b>139,3%</b>				
<b>b) Pay-back (anos)</b>	<b>1</b>				
<b>c) VPL (R\$ mil) (15% a.a.)</b>	<b>4.719</b>				

Tabela 4.4 - Análise de pré-viabilidade econômica para processo de *stripping* em planta de poli(pirrolidona vinílica) com capacidade nominal de 300 ton/ano relativo ao experimento utilizando-se **0,05kg/min.**

<b>I. HIPÓTESES ECONÔMICAS</b>					
<b>Ano</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>	
Cotação Dólar Americano x Real	1,98	2,06	2,11	2,18	
Inflação Anual (IPCA) (%)	4,00	4,50	4,50	4,50	
<b>II. PARÂMETROS</b>					
Volume de vendas (ton/ano)	<b>75</b>	<b>150</b>	<b>225</b>	<b>300</b>	
Preço unitário - PVP Grau Farmacêutico (US\$/kg)	29,00	29,00	29,00	29,00	
Preço unitário - PVP Grau Farmacêutico (R\$/kg)	57,42	59,74	61,19	63,22	
Custo variável unitário (R\$/kg)	0,59	0,62	0,65	0,68	
Preço unitário - PVP Grau Técnico (US\$/kg)	18,00	18,00	18,00	18,00	
Preço unitário - PVP Grau Técnico (R\$/kg)	35,64	37,08	37,98	39,24	
Custo fixo anual (R\$/ano)	336.000	351.120	366.920	383.432	
TMA (%)	15				
<b>III. DEMONSTRAÇÃO DE LUCROS E PERDAS</b>					
<b>Ano</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>
<b>Receita líquida</b>		4.307	8.961	13.768	18.966
<b>Custo direto total</b>		3.054	6.006	9.058	12.359
<b>A) Lucro bruto (R\$ mil)</b>		<b>1.253</b>	<b>2.955</b>	<b>4.709</b>	<b>6.607</b>
<b>B) Investimentos (R\$ mil)</b>					
Registros do Produto	300				
Marketing/P&D	300	250	250	200	200
Ativos	350				
Depreciação (10 anos)		35	35	35	35
<b>C) Lucro líquido antes do IR (R\$ mil)</b>	<b>-950</b>	<b>968</b>	<b>2.670</b>	<b>4.474</b>	<b>6.372</b>
Imposto de Renda (34%)	0	329	908	1.521	2.167
<b>D) Lucro líquido após o IR (R\$ mil)</b>	<b>-950</b>	<b>639</b>	<b>1.762</b>	<b>2.953</b>	<b>4.206</b>
Depreciação		35	35	35	35
<b>E) Fluxo de caixa líquido (R\$ mil)</b>	<b>-950</b>	<b>674</b>	<b>1.797</b>	<b>2.988</b>	<b>4.241</b>
<b>IV ANÁLISE DE RETORNO SOBRE O INVESTIMENTO</b>					
<b>a) TIR</b>	<b>138,5%</b>				
<b>b) Pay-back (anos)</b>	<b>1</b>				
<b>c) VPL (R\$ mil) (15% a.a.)</b>	<b>4.682</b>				

Tabela 4.5 - Análise de pré-viabilidade econômica para processo de *stripping* em planta de poli(pirrolidona vinílica) com capacidade nominal de 300 ton/ano relativo ao experimento utilizando-se **0,06kg/min.**

<b>I. HIPÓTESES ECONÔMICAS</b>					
<b>Ano</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>	
Cotação Dólar Americano x Real	1,98	2,06	2,11	2,18	
Inflação Anual (IPCA) (%)	4,00	4,50	4,50	4,50	
<b>II. PARÂMETROS</b>					
Volume de vendas (ton/ano)	<b>75</b>	<b>150</b>	<b>225</b>	<b>300</b>	
Preço unitário - PVP Grau Farmacêutico (US\$/kg)	29,00	29,00	29,00	29,00	
Preço unitário - PVP Grau Farmacêutico (R\$/kg)	57,42	59,74	61,19	63,22	
Custo variável unitário (R\$/kg)	0,71	0,74	0,78	0,81	
Preço unitário - PVP Grau Técnico (US\$/kg)	18,00	18,00	18,00	18,00	
Preço unitário - PVP Grau Técnico (R\$/kg)	35,64	37,08	37,98	39,24	
Custo fixo anual (R\$/ano)	336.000	351.120	366.920	383.432	
TMA (%)	15				
<b>III. DEMONSTRAÇÃO DE LUCROS E PERDAS</b>					
<b>Ano</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>
<b>Receita líquida</b>		4.307	8.961	13.768	18.966
<b>Custo direto total</b>		3.062	6.025	9.088	12.399
<b>A) Lucro bruto (R\$ mil)</b>		<b>1.244</b>	<b>2.936</b>	<b>4.680</b>	<b>6.567</b>
<b>B) Investimentos (R\$ mil)</b>					
Registros do Produto	300				
Marketing/P&D	300	250	250	200	200
Ativos	350				
Depreciação (10 anos)		35	35	35	35
<b>C) Lucro líquido antes do IR (R\$ mil)</b>	<b>-950</b>	<b>959</b>	<b>2.651</b>	<b>4.445</b>	<b>6.332</b>
Imposto de Renda (34%)	0	326	901	1.511	2.153
<b>D) Lucro líquido após o IR (R\$ mil)</b>	<b>-950</b>	<b>633</b>	<b>1.750</b>	<b>2.934</b>	<b>4.179</b>
Depreciação		35	35	35	35
<b>E) Fluxo de caixa líquido (R\$ mil)</b>	<b>-950</b>	<b>668</b>	<b>1.785</b>	<b>2.969</b>	<b>4.214</b>
<b>IV ANÁLISE DE RETORNO SOBRE O INVESTIMENTO</b>					
a) TIR	137,7%				
b) Pay-back (anos)	1				
c) VPL (R\$ mil) (15% a.a.)	4.645				

Tabela 4.6 - Análise de pré-viabilidade econômica para processo de *stripping* em planta de poli(pirrolidona vinílica) com capacidade nominal de 300 ton/ano relativo ao experimento utilizando-se **0,07kg/min.**

<b>I. HIPÓTESES ECONÔMICAS</b>					
<b>Ano</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>	
Cotação Dólar Americano x Real	1,98	2,06	2,11	2,18	
Inflação Anual (IPCA) (%)	4,00	4,50	4,50	4,50	
<b>II. PARÂMETROS</b>					
Volume de vendas (ton/ano)	<b>75</b>	<b>150</b>	<b>225</b>	<b>300</b>	
Preço unitário - PVP Grau Farmacêutico (US\$/kg)	29,00	29,00	29,00	29,00	
Preço unitário - PVP Grau Farmacêutico (R\$/kg)	57,42	59,74	61,19	63,22	
Custo variável unitário (R\$/kg)	0,83	0,87	0,91	0,95	
Preço unitário - PVP Grau Técnico (US\$/kg)	18,00	18,00	18,00	18,00	
Preço unitário - PVP Grau Técnico (R\$/kg)	35,64	37,08	37,98	39,24	
Custo fixo anual (R\$/ano)	336.000	351.120	366.920	383.432	
TMA (%)	15				
<b>III. DEMONSTRAÇÃO DE LUCROS E PERDAS</b>					
<b>Ano</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>
<b>Receita líquida</b>		4.307	8.961	13.768	18.966
<b>Custo direto total</b>		3.071	6.043	9.117	12.440
<b>A) Lucro bruto (R\$ mil)</b>		<b>1.235</b>	<b>2.918</b>	<b>4.651</b>	<b>6.526</b>
<b>B) Investimentos (R\$ mil)</b>					
Registros do Produto	300				
Marketing/P&D	300	250	250	200	200
Ativos	350				
Depreciação (10 anos)		35	35	35	35
<b>C) Lucro líquido antes do IR (R\$ mil)</b>	<b>-950</b>	<b>950</b>	<b>2.633</b>	<b>4.416</b>	<b>6.291</b>
Imposto de Renda (34%)	0	323	895	1.501	2.139
<b>D) Lucro líquido após o IR (R\$ mil)</b>	<b>-950</b>	<b>627</b>	<b>1.737</b>	<b>2.915</b>	<b>4.152</b>
Depreciação		35	35	35	35
<b>E) Fluxo de caixa líquido (R\$ mil)</b>	<b>-950</b>	<b>662</b>	<b>1.772</b>	<b>2.950</b>	<b>4.187</b>
<b>IV ANÁLISE DE RETORNO SOBRE O INVESTIMENTO</b>					
<b>a) TIR</b>	<b>136,9%</b>				
<b>b) Pay-back (anos)</b>	<b>1</b>				
<b>c) VPL (R\$ mil) (15% a.a.)</b>	<b>4.608</b>				

Tabela 4.7- Análise de pré-viabilidade econômica para processo de *stripping* em planta de poli(pirrolidona vinílica) com capacidade nominal de 300 ton/ano relativo ao experimento utilizando-se **0,08 kg/min.**

<b>I. HIPÓTESES ECONÔMICAS</b>					
<b>Ano</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>	
Cotação Dólar Americano x Real	1,98	2,06	2,11	2,18	
Inflação Anual (IPCA) (%)	4,00	4,50	4,50	4,50	
<b>II. PARÂMETROS</b>					
Volume de vendas (ton/ano)	<b>75</b>	<b>150</b>	<b>225</b>	<b>300</b>	
Preço unitário - PVP Grau Farmacêutico (US\$/kg)	29,00	29,00	29,00	29,00	
Preço unitário - PVP Grau Farmacêutico (R\$/kg)	57,42	59,74	61,19	63,22	
Custo variável unitário (R\$/kg)	0,95	0,99	1,04	1,08	
Preço unitário - PVP Grau Técnico (US\$/kg)	18,00	18,00	18,00	18,00	
Preço unitário - PVP Grau Técnico (R\$/kg)	35,64	37,08	37,98	39,24	
Custo fixo anual (R\$/ano)	336.000	351.120	366.920	383.432	
TMA (%)	15				
<b>III. DEMONSTRAÇÃO DE LUCROS E PERDAS</b>					
<b>Ano</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>	<b>2009</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>
<b>Receita líquida</b>		4.307	8.961	13.768	18.966
<b>Custo direto total</b>		3.080	6.062	9.146	12.481
<b>A) Lucro bruto (R\$ mil)</b>		<b>1.226</b>	<b>2.899</b>	<b>4.622</b>	<b>6.485</b>
<b>B) Investimentos (R\$ mil)</b>					
Registros do Produto	300				
Marketing/P&D	300	250	250	200	200
Ativos	350				
Depreciação (10 anos)		35	35	35	35
<b>C) Lucro líquido antes do IR (R\$ mil)</b>	<b>-950</b>	<b>941</b>	<b>2.614</b>	<b>4.387</b>	<b>6.250</b>
Imposto de Renda (34%)	0	320	889	1.492	2.125
<b>D) Lucro líquido após o IR (R\$ mil)</b>	<b>-950</b>	<b>621</b>	<b>1.725</b>	<b>2.895</b>	<b>4.125</b>
Depreciação		35	35	35	35
<b>E) Fluxo de caixa líquido (R\$ mil)</b>	<b>-950</b>	<b>656</b>	<b>1.760</b>	<b>2.930</b>	<b>4.160</b>
<b>IV ANÁLISE DE RETORNO SOBRE O INVESTIMENTO</b>					
<b>a) TIR</b>	<b>136,1%</b>				
<b>b) Pay-back (anos)</b>	<b>1</b>				
<b>c) VPL (R\$ mil) (15% a.a.)</b>	<b>4.571</b>				

Baseado nas simulações acima realizadas os valores de fluxo de caixa líquido foram reunidos e estão apresentados na Figura 4.10.

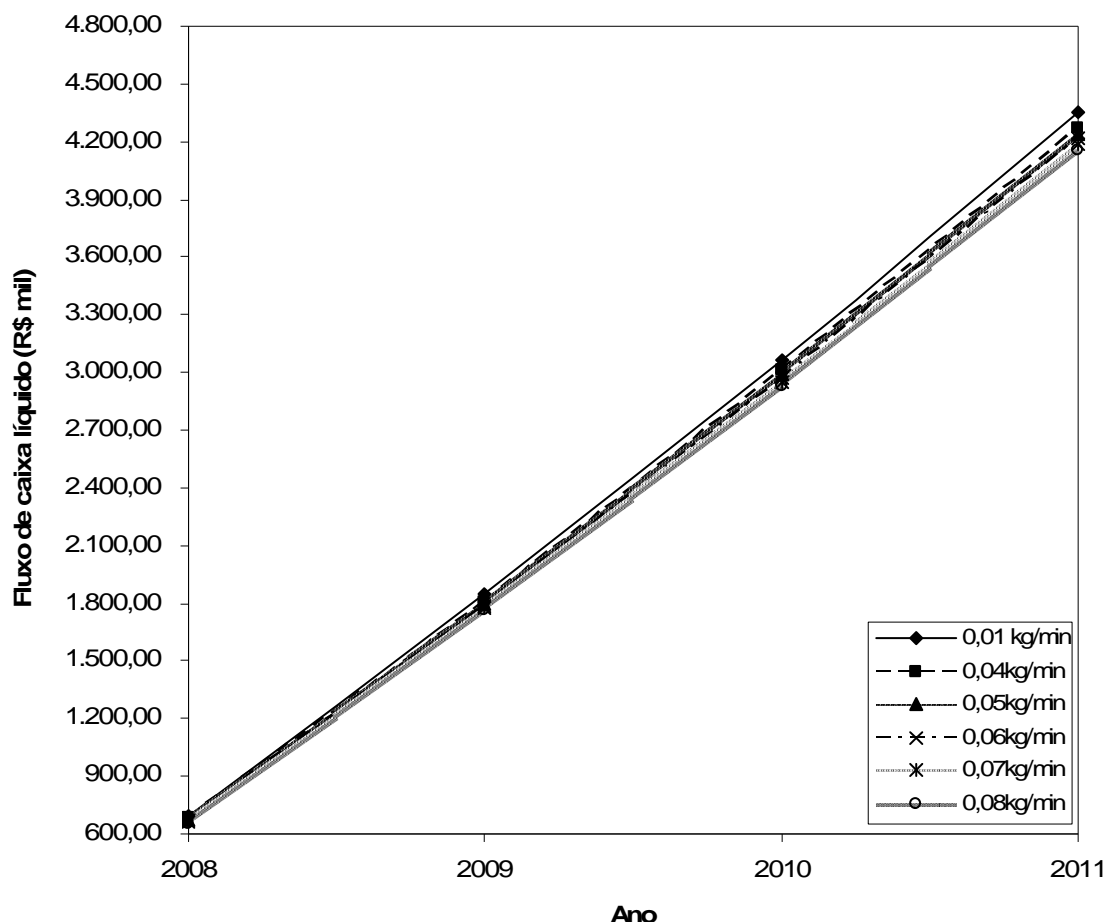


Figura 4.10 - Previsões para valores de fluxo de caixa líquido baseado nas vazões de vapor utilizadas nos processos.

Analisando-se a Figura 4.10, e lembrando que o componente com maior impacto na composição dos custos variáveis é o vapor, verificou-se para todas as simulações realizadas que os processos com menores vazões de vapor apresentaram maiores valores para fluxos de caixa líquido. Observa-se ainda pequena diferença entre os valores de fluxo de caixa líquido para as várias condições de vazões de vapor analisadas, dificultando graficamente a visualização. Os resultados demonstram que todos os projetos são viáveis, apresentando previsões de retorno bastante satisfatórias.

Na Figura 4.11 são apresentados os VPL's dos projetos para as várias simulações realizadas.

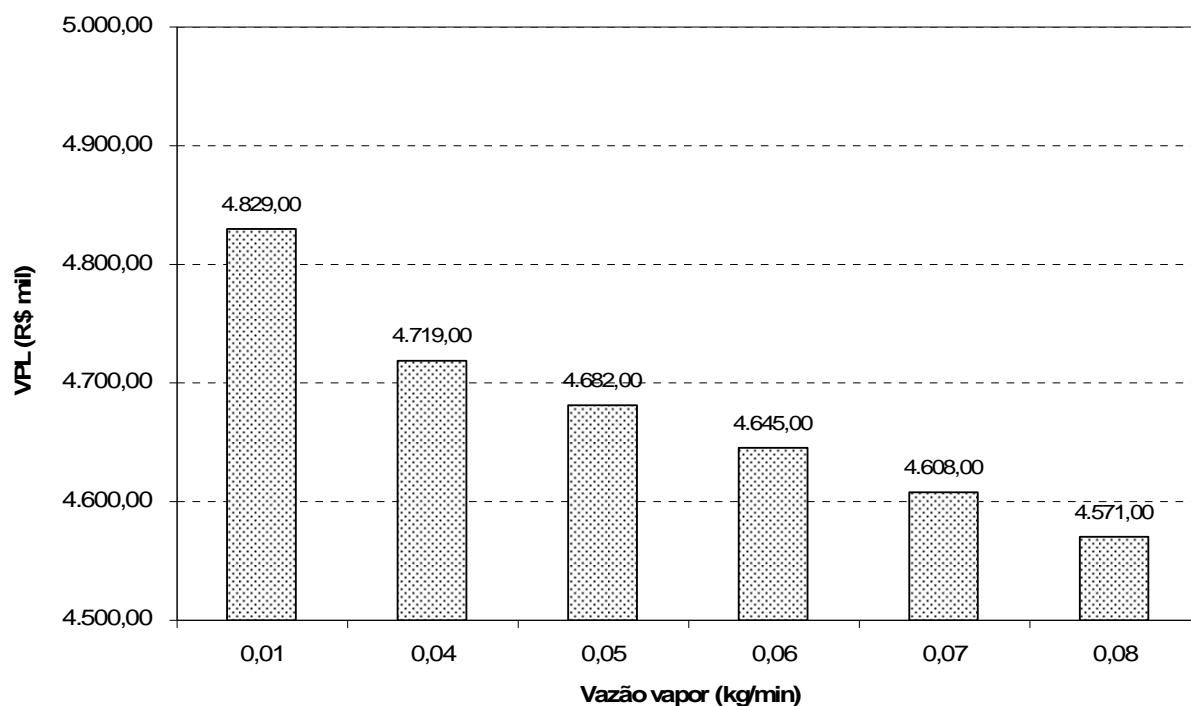


Figura 4.11 - Dados de VPL em função das vazões de vapor utilizadas.

Novamente nesta figura nota-se que os menores VPL's foram obtidos para os processos com maior consumo de vapor. No entanto, a parcela relativa ao custo com vapor é pouco significativa em relação à agregação de valor ao polímero obtido. Todas as simulações apresentaram valores positivos de acordo com a análise de VPL, indicando que todos os projetos são economicamente viáveis.

Na Figura 4.12 são apresentados os valores de TIR's para os processos simulados.



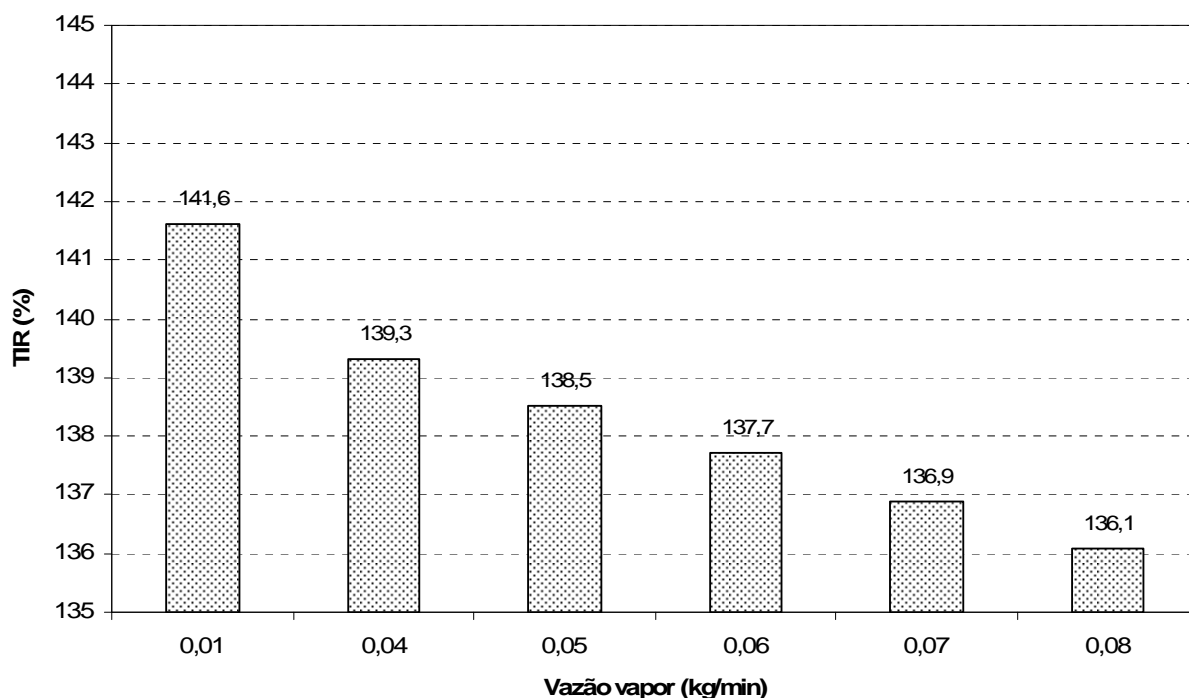


Figura 4.12 - Dados de TIR em função das vazões de vapor utilizadas.

Analisando-se o gráfico da Figura 4.12 pode ser observado que todos os valores de TIR foram maiores que a TMA admitida (15%), significando que por esse critério todos os projetos poderiam ser aceitos.

Uma alternativa para classificação de projetos seria, através da construção de perfis de VPL's em função de diferentes taxas de desconto, determinar o ponto de equilíbrio entre os projetos, pois assim teríamos os limites para os custos de capital onde ocorrem conflitos na classificação dos projetos (GITMAN, 1997). Assim para custos de capital até esse ponto (ponto de equilíbrio), os projetos seriam classificados pelos seus VPL's. Após esta seleção, calcularíamos as respectivas TIR's dos projetos para termos como respostas "taxas de retornos" ao invés de valores monetários. Na Figura 4.13 são apresentados esses perfis simulados para várias taxas de desconto.

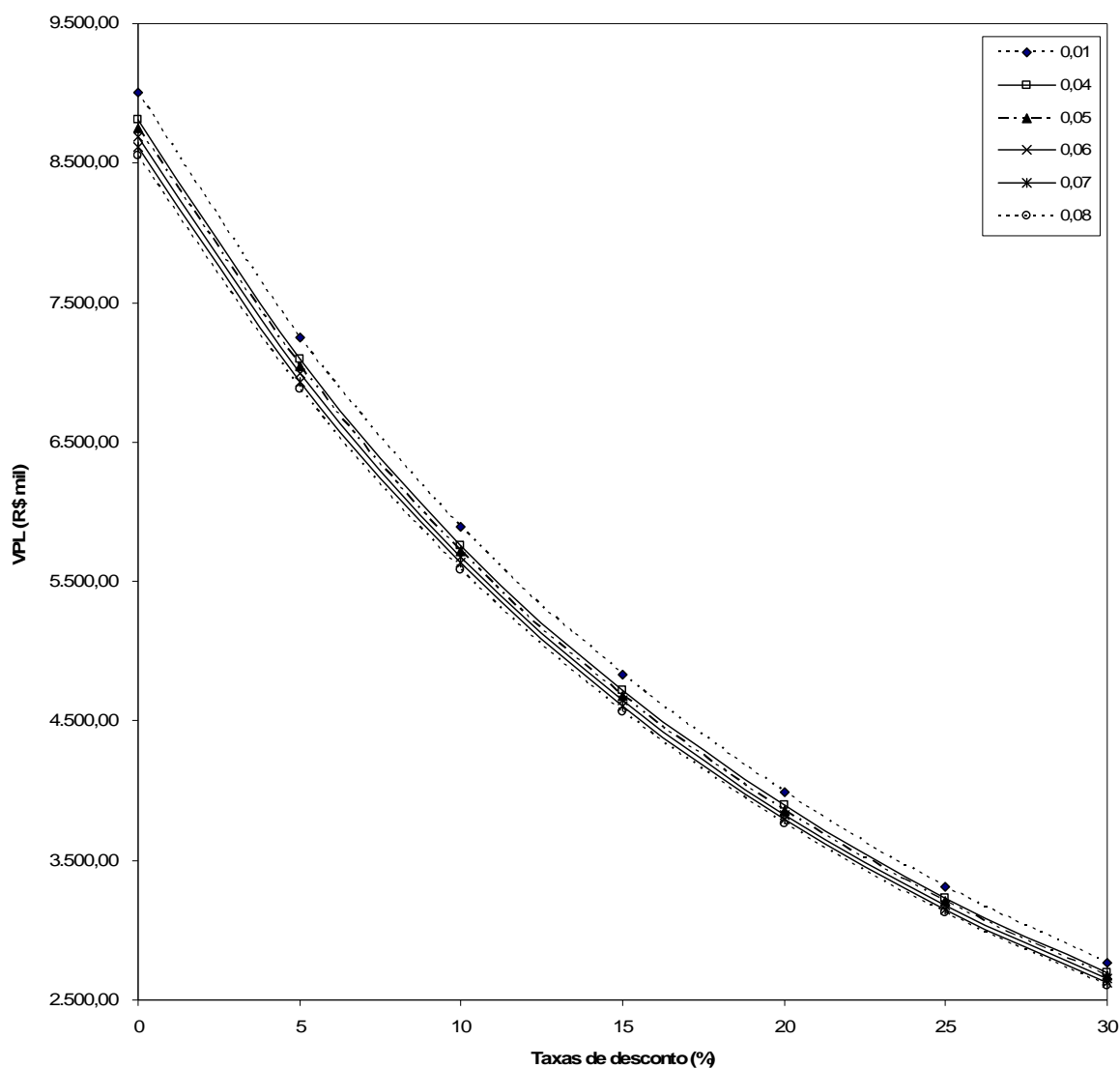


Figura 4.13 - Perfis de VPL para várias taxas de desconto.

Observando-se a figura 4.13 para as várias taxas de descontos simuladas não se nota pontos de intersecção entre as curvas, indicando não haver conflito na classificação dos projetos. Nesse caso, deve-se basear a decisão nos projetos com maior VPL e maiores previsões de fluxo de caixa, ou seja, o projeto com demanda de vazão de vapor de 0,01 kg/min.

Em relação a análise técnica realizada (Seção 4.4), os resultados indicaram que o projeto com vazão de vapor de 0,08 Kg/min forneceu os valores mais próximos a especificação desejada.

Analisando conjuntamente os aspectos técnicos e econômicos, o projeto utilizando *stripping* com vazão de vapor de 0,08 kg/min apresenta-se como melhor opção para redução de monômero residual em poli(pirrolidona vinílica).

## 5 CONCLUSÕES

Os experimentos utilizando técnicas convencionais aplicados à redução nas concentrações de monômero residual em poli(pirrolidona vinílica) apresentaram valores semelhantes aos encontrados em literatura. Dentre estas, a técnica convencional que utiliza combinadamente redução de pH do meio polimérico e elevação da temperatura, apresentou as maiores reduções em termos de monômero residual. Análises cromatográficas mostraram reduções de até 98,4% para estas concentrações. Porém, como a partir desta técnica grande parte do monômero residual é hidrolisada, subprodutos são gerados permanecendo agregados ao polímero, além é claro do próprio ácido não reagido. Este fato acaba restringindo a aplicação imediata do polímero em aplicações cosmético/farmacêuticas, se especificações adequadas a este contexto, não estiverem devidamente enquadradas.

Para os experimentos utilizando-se a técnica de radiação UV-C observa-se que para uma mesma potência de radiação, a redução em termos de monômero residual praticamente independe da temperatura aplicada, mas sim do tempo de exposição à radiação. Também se observa maiores reduções nas concentrações de monômero residual para os casos onde maiores potências de radiação foram empregadas. Análises cromatográficas demonstraram que as reduções significativas ocorreram somente para tempos de exposição elevados. Assim, para tempos de exposição de 600 minutos combinados a potências de radiação de 1,5W, reduções de até 62,4% foram observadas. Análises termogravimétricas indicaram a presença de reticulação, porém as baixas concentrações formadas não puderam ser detectadas pela extração *soxhlet*.

Apesar de reduções significativas terem sido observadas empregando-se a técnica de radiação UV-C, estas ainda não foram suficientes para enquadrar o polímero dentro da especificação desejada. Além disso, os elevados tempos demandados inviabilizam a aplicação desta técnica em termos industriais. Outro fato importante a ser destacado foi a observação de descoloramento no polímero obtido, característica indesejada e limitante para o escopo deste trabalho.

No caso dos experimentos utilizando-se *stripping* com vapor observou-se que, para uma mesma vazão mássica de vapor, reduções mais significativas nas concentrações de monômero residual ocorreram para os experimentos com maiores tempos de *stripping*. Observou-se ainda que, para um mesmo tempo de *stripping*, maiores vazões de vapor atuaram de modo diretamente proporcional na redução das concentrações de monômero residual.

Para as condições experimentais limites, vazões de vapor e tempo de *stripping* de respectivamente 0,08 kg/min e 120 min, análises cromatográficas revelaram reduções em termos de monômero residual de até 97,7% (concentração de monômero residual igual a 0,003%) valor este muito próximo ao especificado para a aplicação desejada. Além disso, essa técnica apresenta vantagens como utilização de reagente inerte (sem geração/agregação de subprodutos) e baixo investimento em equipamentos, tornando esta técnica uma opção atrativa para redução de monômero residual em PVP. Outro ponto importante alcançado com o emprego desta técnica, quando comparado as técnicas convencionais (adição de peróxido e ácido), é o reduzido nível de descoloramento observado no polímero obtido.

Apesar de as análises viscosimétricas indicarem uma relação entre massa molar e tempo de *stripping*, observou-se que todos os resultados obtidos apresentaram variações compreendidas dentro do erro experimental do método no valor de 5%. Isto significa que não pôde ser observada influência de nenhum desses fatores (vazão de vapor e tempo de *stripping*) sobre a massa molar do polímero obtido.

Uma análise de pré-viabilidade econômica para o processo de *stripping* demonstrou a reduzida influência do custo vapor sobre a agregação de valor ao polímero obtido bem como a viabilidade do projeto em termos econômicos.

## 6 SUGESTÕES

Os parâmetros de processo, vazão mássica de vapor e tempo de *stripping*, exerceram efeito pronunciado sobre a redução de monômero residual em poli(pirrolidona vinílica) no processo de *stripping* com vapor. Assim, sugestões para trabalhos futuros englobam a realização do procedimento de *stripping* com vapor de modo otimizado onde (1) o vapor na entrada do *stripper* seja distribuído de maneira uniforme por meio de um sistema de aspersão adequado; (2) a solução polimérica na entrada do *stripper* tenha sua área de troca elevada através de equipamento específico (*sparger*) e (3) o procedimento de *stripping* seja realizado em condições de vácuo visando à otimização energética do processo.

Outra alternativa interessante, visando à redução do tempo de *stripping*, seria a substituição do vapor saturado por vapor superaquecido. Nesse sentido sugere-se a realização de um Estudo de Viabilidade Técnica e Econômica (EVTE).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, P. H. H., SAYER, C., POÇO, J. G. R., GIUDICI, R. Techniques for reducing residual monomer content in polymers: a review. **Polymer Engineering and Science**, 42, p. 1442 - 1468, 2002.

BACCARO, S., PAJEWSKI, L. A., SCOCCIA, G., VOLPE, R., ROSIAK, J. M. Mechanical properties of polyvinylpyrrolidone (PVP) hydrogels undergoing radiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, B 105, p. 100-102, 1995.

BAE, W., KWON, S., BYUN, H. -S., KIM, H. Phase Behavior of the Poly(vinylpyrrolidone) + N-vinyl-2-pyrrolidone + Carbon Dioxide System. **Journal of Supercritical Fluids**, 30, p. 127 - 137, 2004.

BARABAS, E. S. N-vinyl-amide Polymers. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, 17, p. 198, 1993.

BELLER, H. Polymerization of n-vinyl lactams. **United States Patent 2,665,271**, 1954.

BHARALI, J. D., SHAOO, S. K., MOZUMDAR, S., MAITRA, A. Cross-linked polyvinylpyrrolidone nanoparticles a potential carrier for hydrophilic drugs. **J. Colloid Inter. Sci.**, 258, p. 415-423, 2003.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. John Willey e Sons Inc, New York, 3<sup>nd</sup>. ed., 1984.

BOTSCH, F., HEINZE, C., WOLFF, H. Process for the manufacture of vinyl chloride polymer dispersions with a low monomer content. **United States Patent 4,158,092**, 1979.

BÜHLER, V. Kollidon: Polyvinylpyrrolidone for the pharmaceutical industry, **Basf Aktiengesellschaft**, 6<sup>th</sup> edition, 2001.

CAN, H. K. Synthesis of persulfate containing poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) hydrogels in aqueous solutions by  $\gamma$ -induced radiation. **Radiation Physics and Chemistry**, 72, p. 703-710, 2005.

CANCELIER, A. **Otimização e controle do processo de produção do poliestireno em suspensão**. 2004, 216 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CARLSON, L. H. C. **Otimização de um sistema de separação da mistura CO<sub>2</sub> supercrítico/limoneno com membranas de osmose inversa**. 2006, 235 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CAVICCHIOLI, A., GUTZ, I. G. R. O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica. **Química Nova**, Vol. 26, 6, p. 913-921, 2003.

CHIN, YU-REN. Water Soluble Resins. **Process Economics Program - SRI International**, Report 130, 1979.

CHIRILA, T. V., RAKOCZY, P. E., GARRETT, K. L., LOU, X., COSTANBLE, I. J. The use of synthetic polymers for delivery of therapeutic antisense oligodeoxynucleotides. **Biomaterials**, 23, p. 321-342, 2002.

CHU, S. -J., KUO, P. -S., DAI, C. -C., HSU, H. -Y., LIN, C. -T. Method for the production of N-vinyl-2-pyrrolidone by vinylation. **United States Patent 5,665,889**, 1997.

DESINGER, W., SCHENCK, H. -U., SCHWARZ, W. Preparation of polyvinylpyrrolidone-iodine. **United States Patent 4,200,710**, 1980.



DEVINE, D. M., HIGGINBOTHAM, C. L. The synthesis of a physically crosslinked NVP based hydrogel. **Polymer**, 44, p. 7851-7860, 2003.

EVANGELISTA, M. L. S. **Estudo comparativo de análise de investimentos em projetos entre o método VPL e o de opções reais: o caso Cooperativa de Crédito - Sicredi Noroeste**. 2006, 163 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

FECHINE, G. J. M., BARROS, J. A. G., CATALANI, L. H. Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogel production by ultraviolet radiation: new methodologies to accelerate crosslinking. **Polymer**, 45, p. 4705-4709, 2004.

GENERAL ANILINE & FILM CORPORATION. Polymerisation of N-vinyl-lactams. **British Patent 725,674**, 1955.

GITMAN, L. J. **Princípios de Administração Financeira**. 7<sup>o</sup> edição. São Paulo: Habra, 1997.

GONÇALVES, O. H. **Síntese e caracterização do poliestireno expansível: emprego de água como agente de expansão**. 2003, 105p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

GÜRTEN, A. A., ERBIL, M., KAYAKIRILMAZ, K. Effect of polyvinylpyrrolidone on the corrosion resistance of steel. **Cement & Concrete Composites**, 2005.

G1 Economia. Disponível em: < <http://g1.globo.com/Noticias/Economia/0,,MUL96751-5599,00.html> > Acesso em: 20/09/2007.

HAHN, K., GUHR, U., HINTZ, H., ROEHRIG, K. H. Expandable styrene polymers. **United States Patent 4,973,610**, 1990.

HAAF, F., SANNER, A., STRAUB, F. Polymers of *N*-vinylpyrrolidone; synthesis, characterization and uses. **Polymer J.**, 17, p. 143-152, 1985.

HEINZE, C., BOTSCH, F., WOLFF, H. Process and device for continuously treating with gases aqueous dispersions of polyvinyl chloride. **United States Patent 4,301,275**, 1981.

HERRLE, K., DENZINGER, W., SEELERT, K., SCHWARZ, W. Manufacture of polyvinylpyrrolidone-iodine. **United States Patent 4,027,083**, 1977a.

HERRLE, K., GAUSEPOHL, H., SCHWARZ, W. Manufacture of vinylpyrrolidone polymers. **United States Patent 4,053,696**, 1977b.

HUCKESTEIN, B., BLANKENBURG, R., HELFERT, H. Binding chemical impurities contained in crude *N*-vinylpyrrolid-2-one. **United States Patent 5,461,159**, 1995.

HUNT, M. Polymerizations employing azo compounds as catalysts. **United States Patent 2,471,951**, 1949.

ISP. International Specialty Products. Disponível em: < <http://www.ispcorp.com/prodcts/agchem/content/products/ag.html> > Acesso em: 27/10/2005.

JONES, S. A., MARTIN, G. P., BROWN, M. B. Determination of polyvinylpyrrolidone using high-performance liquid chromatography. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 35, p.621-624, 2004.

KANETAKA, J., SHIMODIARA, T., HAYASHI, K. Production of *n*-vinyl pyrrolidone. **United States Patent 3,821,245**, 1974.

KEMMERE, M., CLEVEN, M., VAN SCHILT, M., KEURENTJES, J. Process design for the removal of residual monomer from latex products using supercritical carbon dioxide. **Chemical Engineering Science**, 57, p. 3929-3937, 2002.

KITADA, A., FUJISE, K., HAMAGUCHI, I. Process for preparing vinylpyrrolidone polymer. **United States Patent 6,465,592**, 2002a.

KITADA, A., FUJISE, K., HAMAGUCHI, I. Process for preparing high-purity vinylpyrrolidone polymer. **United States Patent 6,486,281**, 2002b.

KROKER, R., MUELLER, G., HOFFMANN, E. Preparation of pure N-vinyl-2-pyrrolidone. **United States Patent 5,039,817**, 1991.

KROSCHWITZ, J. I. **Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. J. Wiley, New York, 1990.

KUO, P. -S., CHU, S. -J., DAI, C. -C., HSU, H. -Y., LIN, C. -T., LIN, Y. -Y. Method for the production of N-Vinyl-2-Pyrrolidone by gas-phase dehydration reaction at atmospheric pressure. **United States Patent 5,569,770**, 1996.

KURIYAMA, T., INUI, Y. Process for reducing monomer content in N-vinyl compound polymers. **United States Patent 6,617,420**, 2003.

LANCIA, R., VACCARI, A., FUMAGALLI, C., ARMBRUSTER, E. Process for the production of gamma-butyrolactone. **United States Patent 5,698,713**, 1997.

LIU, K. -C., ANDERSON, L. R., GINDE, R., ROCAFORT, C. M. Vinyl pyrrolidone polymers substantially free of vinyl lactam monomers. **United States Patent 5,830,964**, 1998.

LIU, K. -C., TAYLOR, P. D. Process for the preparation of N-vinyl lactams. **United States Patent 4,873,336**, 1989.

LIU, Z. -M., XU, Z. -K., WANG, J. -Q., WU, J., FU, J. -J. Surface Modification Of Polypropylene Microfiltration Membranes By Graft Polymerization of N-Vinyl-2-Pyrrolidone. **European Polymer Journal**, 40, p. 2077-2087, 2004.

LOPÉRGOLO, L. C., LUGÃO, A. B., CATALANI, L. H. Direct UV photocrosslinking of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone (PVP) to produce hydrogels. **Polymer**, 44, p. 6217-6222, 2003.

MACHADO, R. A. F. Modelagem e simulação da distribuição do tamanho das partículas em sistemas de polimerização em suspensão. 2000, Tese (Doutorado em Engenharia Química) - PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

MAZZUCCO, M. M. **Um sistema difuso para o controle de temperatura de unidades de processamento em batelada**. 2003, 297p. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MEIER, D., WARNECKE, H. -J., PRÜSS, J. Modelling of mass transfer of volatile organic compounds in polymer dispersions. **Chemical Engineering Journal**, 67, p. 45 - 53, 1997.

MIRANDA, L.F., LUGÃO A. B., MACHADO, L. D. B., RAMANATHAN, L. V. Crosslinking and degradation of PVP hydrogels as a function of dose and PVP concentration. **Radiation Physics and Chemistry**, 55, p. 709-712, 1999.

NEVES, C. **Análise de Investimentos/Projetos Industriais e Engenharia Econômica**. Zahar Editores, 1<sup>o</sup> edição, 1982.

NUBER, A., SANNER, A., URBAN, D. Removal of vinylpyrrolidone from vinylpyrrolidone polymers. **United States Patent 4,795,802**, 1989.

NURETTIN, S., PEKEL, N., GÜVEN, O. Radiation Synthesis, Characterization and Amidoximation of N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylonitrile Interpenetrating Polymer Networks. **Reactive Functional Polymers**, 39, p. 139-146, 1999.

NUYKEN, O., BILLIG-PETERS, W. Polystyrenes and other poly(vinyl compound)s. **In: Handbook of Polymer Synthesis: Second Edition**, v. 2, p. 114 - 123, 1997.

PARTHASARATHY, R., HORT, E. V., CHAKRABARTI, P. M. Vinylation reaction. **United States Patent 4,410,726**, 1983.

PATEL, D., TAYLOR, P., MC KITTRICK, J. Process for making vinyl pyrrolidone/vinyl acetate copolymers having a very low residual vinyl pyrrolidone monomer level within a short production cycle. **United States Patent 6,939,927**, 2005.

PAUL, D. R., BUCKNAIL, C. B., EDITORS. **Polymer Blend**. New York: Wiley, 2000.

PHILIPS. **Lâmpadas Ultravioleta**. Disponível em: <http://www.luz.philips.com/portaDetProduct.do?par=2390>. Acesso em: jul/2006.

PORTERFIELD, J. T. S. **Decisões de Investimento e Custo de Capital**. Editora Atlas, 1<sup>o</sup> edição, Vol. 4, 1976.

PUETZER, B., KATZ, L., HORWITZ, L. Process for the production of n-vinylpyrrolidone-2. **United States Patent 2,775,599**, 1956.

REPPE, W., SCHUSTER, C. Polymeric n-vinyl lactams and process of producing same. **United States Patent 2,265,450**, 1941.

ROSIK, J. M., ULANSKI, P., PAJENSKY, L. A., YOSHII, F., MAKUUCHI, K. Radiation formation of hydrogels for biomedical purpose. Some remarks and comments. **Radiat. Phys. Chem**, 46 (2), 161, 1995.

ROSIK, J. M., RUCINSKA-RYBUS, A., PEKALA, W. Method of manufacturing hydrogel dressings. **U.S. Patent 4,871,490**, 1989.

ROSIK, J. M., YOSHII, F. Hydrogels and their medical applications. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, B 151, p. 56-64, 1999.

SAHINER, N., PEKEL, N., GUVEN, O. Radiation synthesis, characterization and amidoximation of N-vinyl-2-pyrrolidone/acrylonitrile interpenetrating polymer networks. **Reactive & Functional Polymers**, 39, p. 139-146, 1999.

SALAZAR, R., ILUNDAIN, P., ALVAREZ, D., DA CUNHA, L., BARANDIARAN, M. J., ASUA, J. M. Reduction of the Residual Monomer and Volatile Organic Compounds by Devolatilization. **Ind. Eng. Chem. Res**, 44, p. 4042 - 4050, 2005.

SAVVA, M., TORCHILIN, V. P., HUANG, L. Effect of Polyvinylpyrrolidone on the Thermal Phase Transition of 1, 2 Dipalmitoyl-sm-glycero-3-phosphocholine Bilayer. **Journal of Colloid and Interface Science**, 217, p. 160-165, 1999.

SCHERZER, D., HAHN, K., SCHAEFER, A., SCHMIED, B. Process for the preparation of expandable polystyrene. **United States Patent 5,591,778**, 1997.

SCHNIZER, A. W. Production of n-vinyl pyrrolidone. **United States Patent 2,669,570**, 1954.

SENAK, L., WU, C-S., MALAWAR, E. G. **J. Liq. Chromatogr.**, 10:1127, 1987.

SHOSTAKOVSKY, M. F., ZEIFMAN, I., SIDELJKOVSKAJA, F. P., OGIBINA, T. J., KONONOV, N. F., ZARUTSKY, V. V., ARAKELJAN, V. G. Method of producing n-vinyl- -pyrrolidone. **British Patent 1,045,627**, 1966.

SHIH, J. S. Precipitation polymerization process. **United States Patent 5,130,388**, 1992.

STEINMETZ, B. M., ARRELL, R. M. Process for making crosslinked polyvinylpyrrolidone with low swell volume. **United States Patent 6,512,066**, 2003.

STRAUB, F., SPOOR, H., SCHENCK, H. -U., SCHWARZ, W. Process for reducing the residual monomer content in the polymerization of vinyl-lactams and vinyl esters. **United States Patent 4,182,851**, 1980.

TORCHILIN, V. P., SHTILMAN, M. I., TRUBETSKOY, V. S., WHITEMAN, K., MILSTEIN, A. M. **Biochim. Biophys. Acta** 1195, 181, 1994.

TSENG, S. Y., MANDELLA, W. L., SMITH, T. E., LOGIN, R. B., TAYLOR, P. D. Purification of vinyl lactam polymers. **United States Patent 5,239,053**, 1993.

US PHARMACOPEIA XXVII. <3294> Rockville, MD: United States Pharmacopeia Convention, 2003.

VASIR, J. K., TAMBWEKAR, K., GARG, S. Bioadhesive microspheres as a controlled drug delivery system. **Int. J. Pharm.**, 255, p. 13-32, 2003.

XU, Y., TERAOKA, I., SENAK, L., WU, C. -S. Preparation of Narrow-Distribution Polyvinylpyrrolidone by Multi-Stage High Osmotic Pressure Chromatography. **Polymer**, 40, p. 7359-7366, 1999.

WETZEL, S., THORPE, J. R. C., TERRY, D. M. Process for producing N-vinyl pyrrolidone polymer having low residual monomer. **United States Patent 5,506,318**, 1996.

WILL, R., LÖCHNER, U., YAGI, K. Synthetic Water-Soluble Polymers. **CEH Marketing Research Report**. 2005.